



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

**“Selección Electroquímica de Compuestos Orgánicos
como Inhibidores de Corrosión en Medio Ácido”**

T E S I S

Que para obtener el título de:

INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

Presenta:

José Omar Alvarado Cortés

Director:

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

Pachuca de Soto, Hidalgo.

Mayo 2006.

DEDICATORIA

Agradezco a quien está por sobre todas las cosas y permite que siempre esté con mi familia, hasta el día que él lo desee Jesús, y a mi madre morena le estoy eternamente agradecido por la gran familia que tengo, Virgen de Guadalupe.

A mi papá (Morro) por siempre ha estado apoyándome incondicionalmente en cada etapa de mi vida, sin importar en que situación me encuentre, él estará conmigo. Ahora soy uno de sus cuatro orgullos y el sacrificio, esfuerzo y dedicación que él me brindó es la gran satisfacción de darle un hijo Ingeniero.

A mi gran tesoro, mi mamá (Evina) que con esfuerzo y sacrificio ha logrado guiarme por el mejor de los caminos, y me ha enseñado a valorar lo que tenemos, a ella, que en cada momento de mi vida pienso en lo orgullosa y feliz que es, por que sino fuera por la gran madre que tengo no hubiese sido posible llegar a la meta.

A mi hermano Hugo (Giu) que ha sido mi orgullo y ha logrado enseñarme que el trabajo no es trabajo si lo realizas con gusto, a él que siempre es muy estricto y alegre, le agradezco todo sus consejos y regaños que me han sido de gran utilidad por que he logrado ser alguien en la vida.

A mi hermano Oscar (Caro) que ha sido el más alegre y enojón de la casa, el que siempre está robándote una sonrisa con un chiste o una anécdota, a él que siempre está al lado de mi corazón.

A mi hermano César (Enano) que siempre me abraza cuando llego de Pachuca, el que siempre tiene un pretexto para no hacer nada y siempre hace lo que le da la gana, a él que lo llevo en mi alma y en mi pensamiento.

A mis abuelos Alberto (Beto) y Ernestina (Tina) que son mis grandes amores y que siempre estaré con ellos para darles un beso.

A mis tíos David (Caballero) y a mi tía Eulalia (La tal lula) que han sido un ejemplo de lo que es tener ganas de sacar adelante a su familia.

A mi tío Gustavo (Raca) y a mi tía Angelina (Ange) que han sido muy honestos y agradables conmigo.

A mi tío Rogelio (Roge) y a mi tía Anita (Anis) que son como mis papás, en ellos siempre he encontrado mucho cariño y siempre un buen consejo.

A mi tío Carlos (Zorris) y a mi tía Olga (Chiflis) que en cada momento están alegres sin importar lo que pase.

A mi tío Víctor (Yiyo) y a mi tía Roció (Maruza) que han sido muy carismáticos y alegres conmigo.

A mi tío Abraham (Manchini) y a mi tía Michell (Michela) que son y siempre serán los más cariñosos conmigo.

A mi tío Miguel (Pirrus) y a mi tía la más grosera y alegre de la casa, que ha sido una de mis tías más queridas Patricia (Patrulla).

A mi tío Héctor (Pecas) y a mi tía la más risueña y alegre Celia (Gerri) que siempre me ha sido un apoyo incondicional en mi vida.

Al último de mis tíos Alberto (Tiger) y a mi tía Rosario (La Challa) que son los más aliviados y alegres de la familia.

A todos mis primos desde Deisy (Dey), Gustavo (Roqui), Maite, Diana (La China), Denis (La Ojos), Rogelio (Milla), Juan Manuel (El curita), Nadia (La Bella), Víctor Hugo (Mariado), Anayeli (Nayela), Uriel (Uri), Alonso (Pelón), Brayan (Quesos), Kevin (Ojos de tomate), Guadalupe (Lupita), Karen (La huesitos), Carlos (Pirri), Miguel Ángel (El chivo), Jesús (Chucho), Héctor (Pequitas) y Carla (Catarina), son los mejores primos que he tenido, así como también de todos mis amigos: Alfredo (Chino), Miguel (Flecos), Faustino (Cacho), Juan de Dios (Seco), Edgar (Boti), Alejandro (Ale), Hugo (Mugrosa), José Luis (Guicho), Erick (Coba), Raybel (Rabo), Alejandro (Albin), Eduardo (Lalo), Heder (Tamaro), Adrián (Chipotes), Juan (Pollo), Felipe (Güero), Rubén (Parienti), Martín (Primo), William (Güili), Roberto (Beto), que todos ellos conformamos a los famosos flecos.

Así, como también, de todos mis compañeros y amigos de esta universidad, comenzando por mi mejor amigo Andy (Pandy), Daniel (Bombero), Juan Manuel (Chacanel), Raúl (Najera), Josué (Cuchis), Jorge (Jorche), Emmanuel (Manolin), Carlos (Perro del mal), Israel (Carra), Raúl (Quiroz), Víctor (Pachon), Christian (Peluco) y a mis tres grandes amigas Diana, Vero, Raquel.

A G R A D E C I M I E N T O S

Al Doctor Rafael Martínez Palou, por haberme proporcionado tres compuestos orgánicos (“4,4-diaminotrifenilmetano”, “Bencimidazol-2-ona” y “Bencimidazol-2-tiona”), los cuales se desarrollaron en el IMP,

A la Doctora Rosa Ángeles Vázquez García, por sintetizar y proporcionar los cinco compuesto utilizados como inhibidores de corrosión (Quinaldina y 8-Hidroxiqinaldina), (Oligofenilvinilenbisquinolina 1, Oligofenilvinilenbisquinolina 2, Oligofenilvinilenbisquinolina 3).

Al Doctor Víctor Esteban Reyes Cruz, por todo el apoyo proporcionado en la realización de este trabajo, así como también, de la ayuda en el tratado de resultados.

A la Doctora María Aurora Veloz Rodríguez, por la ayuda en el tratado de resultados, por todo el tiempo que me brindo a lo largo de mi preparación profesional, así como también, de los consejos que me brindo y siempre la recordaré con gran cariño.

Quiero agradecer a todos las personas que han fungido como revisores y críticos de este trabajo: Dra Ana María Bolarín Miró, Dr. Oscar Coreño Alonso, Dra. Leticia E. Hernández Cruz, Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz, Dr. Isauro Rivera Landero, Dra. Rosa Ángeles Vázquez García y la Dra. María Aurora Veloz Rodríguez. Sin su apoyo y comentarios, este trabajo no sería lo que es ahora.

Agradecemos para la realización de este trabajo, al programa PROMEP por el financiamiento PROMEP/103.5/04/1340.

ÍNDICE GENERAL

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS	1
ÍNDICE DE FIGURAS	3
ÍNDICE DE TABLAS	6
RESUMEN	7
CAPITULO I INTRODUCCIÓN	8
CAPITULO II ANTECEDENTES	12
CAPITULO III CONCEPTOS FUNDAMENTALES	15
III.1 La corrosión.....	15
III.2 Circuito eléctrico de la corrosión.....	16
III.3 Formas de corrosión.....	17
III.4 Formas de combatir la corrosión	18
III.5 Inhibidores de corrosión	18
III.5.1 Inhibidores pasivantes.....	19
III.5.2 Inhibidores anódicos.....	19
III.5.3 Inhibidores catódicos.....	19
III.5.4 Inhibidores orgánicos.....	20
III.6 Técnicas electroquímicas para la evaluación de la velocidad de corrosión.....	20
III.6.1 Polarización	20
III.6.1.1 Polarización por activación.....	22
III.6.2 Polarización Lineal	24
III.7 Cálculo de la eficiencia de inhibición a la corrosión.....	25

CAPITULO IV	METODOLOGÍA	26
IV.1	Pasos de la metodología	26
IV.2	Diagrama de flujo	27
CAPITULO V	RESULTADOS EXPERIMENTALES	32
V.1	Evaluación del efecto del disolvente en el sistema	32
V.2	Evaluación del efecto de la concentración de los diferentes compuestos en el sistema	34
V.3	Determinación de los parámetros de corrosión sin agitación con variación de la concentración	38
V.4	Evaluación del efecto de la variación del tiempo de inmersión sin agitación en el sistema	41
V.5	Determinación de los parámetros de corrosión sin agitación para diferentes tiempos de inmersión	45
V.6	Evaluación de la presencia de agitación en el sistema con los compuestos seleccionados	48
V.7	Determinación de los parámetros de corrosión con agitación para los diferentes tiempos de inmersión	53
	CONCLUSIONES GENERALES	56
	BIBLIOGRAFÍA GENERAL	58
	APÉNDICE A	I
	TIPOS DE PROTECCIONES CONTRA LA CORROSIÓN	I
A.1	Protección catódica	I
A.2	Protección catódica con corriente impresa	III
A.3	Protección catódica a través de un ánodo de sacrificio	IV
A.4	Protección pasiva	IV
A.5	Protección activa	V

APÉNDICE B	VI
DIAGRAMAS DE EVANS	VI
B.1 Aproximación a Bajo Campo	VII
B.2 Aproximación a Bajo Campo	VII
B.3 Curvas de Polarización.....	VII
B.3.1 Curvas de polarización anódica.....	VIII
B.4 Pasividad	IX
APÉNDICE C	XI
TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN	XI
C.1 Pérdida de peso	XI
C.2 Prueba de herrumbre.....	XI
C.3 Resistencia eléctrica.....	XII
C.4 Técnicas electroquímicas	XII
C.4.1 Curvas de polarización potencioestática.....	XIII
C.4.2 Curvas de polarización galvanostática.....	XIV
C.4.3 Curvas de polarización potenciodinámica.....	XV

ACRÓNIMOS Y SÍMBOLOS

IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
NACE	Asociación Nacional de Ingenieros en Corrosión (siglas en inglés)
SAE	Sociedad de Ingeniería Automotriz
OEA	Organización de los Estados Americanos
UAEH	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
UAMI	Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa

A	Área de exposición (cm^2)
ba	Pendiente anódica (V/década)
bc	Pendiente catódica (V/década)
β	Inclinación de la curva de polarización
E	Potencial (V)
Ea	Potencial anódico (V)
Ec	Potencial catódico (V)
Ep	Potencial de polarización (V)
EW	Peso equivalente del material (gr)
i	Corriente (A)
i_{corr}	Corriente de corrosión (A)
I_{corr}	Densidad de corriente de corrosión ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
I_0	Corriente de intercambio (A)
I_a	Densidad de corriente anódica ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
I_c	Densidad de corriente catódica ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
I_{cri}	Densidad de corriente crítica ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
i_{corr}	Corriente de corrosión (A)
$i_{\text{corr(B)}}$	Corriente de corrosión del blanco (A)
$I_{\text{corr(C)}}$	Corriente de corrosión del compuesto (A)
I_p	Corriente de pasivación (A)

K	Constante de conversión ($3.27 \cdot 10^{-3} \text{mmpyg}/\mu\text{Acm}$)
Log I	Logaritmo de la corriente (log A)
Mi	Masa inicial (g)
Mf	Masa final (g)
p	Densidad (gcm^{-3})
Rp	Resistencia de polarización (VA^{-1})
T	Tiempo de exposición (años)
V _{corr}	Velocidad de corrosión (mpy o mmpy)
ΔE	Variación del potencial (V)
ΔI	Variación de la corriente (A)
ΔE_{eq}	Variación del potencial de equilibrio (V)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
Figura III.1	<i>Polarización de un material a través de los diagramas de Evans, densidad de corriente con el potencial aplicado o viceversa.....</i>	<i>21</i>
Figura III.2	<i>Cinética de los dos procesos, anódico y catódico.</i>	<i>22</i>
Figura III.3	<i>Cálculo de la corriente de corrosión, prolongando la línea de Tafel hasta su intersección con la línea horizontal.....</i>	<i>23</i>
Figura IV.1	<i>Metodología que se empleó para la selección de los diferentes compuestos orgánicos con características de inhibición a la corrosión.</i>	<i>28</i>
Figura IV.2	<i>Arreglo experimental de la celda de tres electrodos</i>	<i>29</i>
Figura V.1	<i>Evaluación del disolvente a diferentes volúmenes.....</i>	<i>32</i>
Figura V.2	<i>Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 y 200 ppm de DMSO. La velocidad de barrido es de 0.1 mVs^{-1}</i>	<i>33</i>
Figura V.3	<i>Evaluación de los compuestos orgánicos a diferentes concentraciones.</i>	<i>34</i>
Figura V.4	<i>Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1}</i>	<i>35</i>
Figura V.5	<i>Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 50 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1}</i>	<i>36</i>
Figura V.6	<i>Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1}</i>	<i>37</i>

Figura V.7 evaluación de los diferentes compuestos orgánicos en presencia de los tiempos de inmersión sin agitación.	41
Figura V.8 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 3hrs. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s ⁻¹	42
Figura V.9 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 24hrs. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s ⁻¹	43
Figura V.10 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 48hrs. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s ⁻¹	44
Figura V.11 evaluación de los diferentes compuestos orgánicos en presencia de los tiempos de inmersión con agitación.	48
Figura V.12 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 10min. a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s ⁻¹	49
Figura V.13 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 3hrs. a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s ⁻¹	50
Figura V.14 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177,	

<i>en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 24hrs. a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s⁻¹.</i>	51
Figura V.15 <i>Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 48hrs. a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s⁻¹.</i>	52
Figura A.1 <i>Diagrama termodinámico potencial (E – pH), en el caso del hierro (Fe).</i>	II
Figura B.1 <i>Metodología para obtener las pendientes de Tafel, el potencial de corrosión y la corriente de corrosión, gráficamente.</i>	VI
Figura B.2 <i>Curva de polarización anódica, comportamiento de las curvas según el mecanismo de corrosión.</i>	VIII
Figura B.3 <i>Representación gráfica del mecanismo de pasivación (E –Log I).</i>	X
Figura C.1 <i>Esquemmatización de la perturbación utilizada en la técnica de polarización potencioestática, el tiempo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.</i>	XIII
Figura C.2 <i>Esquemmatización de una perturbación utilizada en la técnica de polarización galvanostática, el tiempo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.</i>	XIV
Figura C.3 <i>Esquemmatización de la perturbación utilizada en la técnica de polarización potenciodinámica, el tiempo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.</i>	XV

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título	Página
IV.1	<i>Compuestos Evaluados: Nombre químico, identificación en este trabajo y fórmula estructural.</i>	30
V.1	<i>Valores de los diferentes compuestos a concentraciones de 25, 50 y 100 ppm, de los siguientes parámetros: E_{corr}, R_p, ba, bc, i_{corr} y % E.....</i>	40
V.2	<i>Valores de los diferentes compuestos a tiempos de inmersión de 3, 24 y 48hrs, de los siguientes parámetros: E_{corr}, R_p, ba, bc, i_{corr} y % E.....</i>	46
V.3	<i>Valores de los diferentes compuestos a tiempos de agitación de 10 min, 3, 24 y 48hrs, con los siguientes parámetros: E_{corr}, R_p, ba, bc, i_{corr} y % E.....</i>	54

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación electroquímica de ocho compuestos orgánicos diferentes [Compuesto 1 “4,4-diaminotrifenilmetano” (I-DA), Compuesto 2 “Bencimidazol-2-ona” (I-BI1) y Compuesto 3 “Bencimidazol-2-tiona” (I-BI3)], dos compuestos comerciales marca Aldrich [Quinaldina (I-Q2) y 8-Hidroxi-quinaldina (I-Q1)], así como también de tres compuestos sintetizados [Oligofenilvinilénbisquinolina (I-OPVQ1), Oligofenilvinilénbisquinolina (I-OPVQ2), Oligofenilvinilénbisquinolina (I-OPVQ3)]. Dicha evaluación se realizó utilizando la técnica de Polarización Potenciodinámica, en el intervalo de potencial de ± 300 mV alrededor del potencial de corrosión, en una solución amortiguada tipo NACE TM 0177 [0.04M de ácido acético (CH_3COOH), acetato de sodio (NaCOOCH_3), pH = 3.5 y 30,172 ppm Cl^- como NaCl (0.52 M Cl^-)] y con un electrodo de acero al carbono SAE 1018. Dichos compuestos se probaron en concentraciones de 25, 50 y 100 ppm. Así mismo, se observó el efecto que tiene el tiempo de inmersión del electrodo en la solución corrosiva y en presencia de los diferentes compuestos; los tiempos evaluados fueron a 10 min, 3, 24 y 48 horas, en ausencia y presencia de 100 ppm de los compuestos evaluados. De estas dos primeras evaluaciones se extrajeron los compuestos que presentaron los mejores resultados en cuanto a la disminución de las corrientes de corrosión y se realizó la evaluación en un electrodo de disco rotatorio con una agitación de 1000 rpm. Lo anterior con el fin de determinar la estabilidad de la película formada por los compuestos seleccionados en una concentración de 100 ppm. Con estos sistemas también se hizo la evaluación a los tiempos de inmersión de 10 min, 3, 24 y 48 hrs. Los compuestos que presentaron los mejores resultados fueron: [Compuesto 1 “4,4-diaminotrifenilmetano” (I-DA), Compuesto 3 “Bencimidazol-2-tiona” (I-BI3), Oligofenilvinilénbisquinolina (I-OPVQ2), Oligofenilvinilénbisquinolina (I-OPVQ3)]; los cuales se están proponiendo como precursores para el desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión en el ambiente corrosivo considerado en este trabajo.

CAPITULO I INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los principales problemas que causan pérdidas económicas en el ámbito industrial. La industria petrolera no está exenta de este fenómeno. La pérdida de una pequeña porción de material representa una pérdida millonaria anualmente, por el efecto de la corrosión de tuberías, codos, empaques, y cualquier otro material metálico que se encuentre en contacto con un medio agresivo.

El uso de inhibidores de corrosión ha proporcionado, por mucho tiempo, una solución a los daños ocasionados por la corrosión en la industria petrolera, sin embargo, debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos, la selección de un inhibidor de corrosión es un trabajo duro. El número de diferentes inhibidores disponibles es muy grande y la elección dependerá del metal que se protegerá, de la naturaleza del ambiente corrosivo y de las condiciones de operación a las que se encuentran sometidos.

Actualmente el campo de desarrollo de inhibidores de corrosión se encuentra en una etapa de evaluación de diferentes compuestos heterocíclicos nitrogenados, con fuertes características de inhibición a la corrosión, los cuales prometen ser excelente materia prima para el desarrollo de inhibidores de corrosión eficientes en ambientes amargos.

El diseño, desarrollo y selección de los inhibidores de corrosión para este tipo de medios, es un trabajo que requiere de mucho conocimiento de los mismos, aunque las técnicas experimentales utilizadas para la evaluación del porcentaje de inhibición, generalmente se ven afectadas por el medio utilizado y la etapa predominante, del mecanismo global de corrosión que se lleva a cabo en el sistema en estudio.

En trabajos previos [1] se ha establecido que los medios ácidos (en presencia de ácido acético y cloruros) provocan una competencia por los sitios de adsorción ocasionando que los compuestos heterocíclicos formen complejos solubles sobre la superficie metálica impidiendo un buen desempeño como inhibidores de corrosión. Sin embargo, los esfuerzos se ven encaminados hacia encontrar aquellos compuestos que presenten una mayor coordinación con el metal, pero que los productos generados no sean solubles. Dado lo anterior, en este proyecto de investigación se estudió la conducta de un acero al carbono SAE 1018 en soluciones amortiguadas de ácido acético y cloruros, en presencia de diferentes compuestos heterocíclicos con características de inhibición a la corrosión.

Justificación

La importancia económica del proceso de corrosión, es de mucho interés, en el ámbito nacional e internacional, es por ello que se debe diseñar una metodología eficaz, más aún si se desea incursionar en el campo de inhibidores de corrosión. Esta metodología debe permitir realizar una mejor evaluación de la velocidad de corrosión, de un sistema metal-medio de corrosión, en presencia de un compuesto orgánico que tenga características de un inhibidor de corrosión.

Este trabajo surge como una iniciativa de implementar el interés en la selección de inhibidores de corrosión y con ello contribuir al desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión para cualquier industria donde exista el fenómeno de la corrosión.

Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es realizar la selección de diferentes compuestos orgánicos, con características de inhibición a la corrosión, utilizando para ello la técnica electroquímica de Polarización Potenciodinámica.

De acuerdo con el objetivo general, se establecieron los siguientes objetivos específicos.

- 1.- Proponer una metodología que permita llevar a cabo la selección de los compuestos que presenten mejores características como inhibidores de corrosión.
- 2.- Evaluar la respuesta electroquímica que presenten los compuestos orgánicos considerados, utilizando la técnica de polarización potenciodinámica.
- 3.- Evaluar la eficiencia, de los diferentes compuestos orgánicos como inhibidores de corrosión a través de las corrientes de corrosión obtenidas en el objetivo anterior y seleccionar los que presenten mayores valores de eficiencia.
- 4.- Determinar las características de los compuestos que pudieran ser precursores para la síntesis de inhibidores de corrosión, de acuerdo con los resultados obtenidos por técnicas electroquímicas y tomando en cuenta su estructura química.

En el capítulo II se presentan los antecedentes del tema de corrosión y los antecedentes históricos de este trabajo. En el capítulo III se resumen algunos de los conceptos teóricos necesarios para la comprensión de los resultados experimentales obtenidos. En el capítulo IV se presenta la metodología experimental utilizada para llevar a cabo la selección de los compuestos con mejores características de inhibición a la corrosión. Los resultados que se presentan en el capítulo V corresponden a la evaluación de tres compuestos orgánicos nitrogenados (Compuesto 1 “4,4-diaminotrifetilmetano”, Compuesto 2 “Bencimidazol-2-ona” y Compuesto 3 “Bencimidazol-2-tiona”), dos compuestos comerciales marca Aldrich (Quinaldina y 8-Hidroxi-quinaldina), así como también de tres compuestos sintetizados (Oligofenilvinilbisquinolina 1, Oligofenilvinilbisquinolina 2, Oligofenilvinilbisquinolina 3) como inhibidores de corrosión en un medio ácido tipo NACE TM0177.

Dichos resultados fueron obtenidos mediante la aplicación de la Técnica de Polarización Potenciodinámica, con la que se determinaron las corrientes de corrosión y eficiencias de inhibición, tanto en el medio sin aditivos como en presencia de los diferentes compuestos a evaluar. Los parámetros utilizados para la evaluación fueron la concentración del inhibidor, el tiempo de inmersión del electrodo y la presencia de agitación.

Finalmente, en el capítulo VI se presenta una breve descripción e interpretación de las características principales de los compuestos que presentaron mejores resultados.

CAPITULO II ANTECEDENTES

Existe una gran variedad de metales que serán utilizados de acuerdo al tipo de ambiente en el que serán expuestos. Dichos materiales ofrecerán una mayor o menor resistencia a la corrosión que dependerá de su naturaleza y de los agentes corrosivos presentes.

La evaluación de la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos, solos o en presencia de diferentes compuestos, en ambientes de refinación del petróleo, es un tema muy popular en la actualidad, ya que se busca la optimización en la operación de las plantas de proceso y mayor durabilidad de los equipos utilizados en las mismas.

La diversidad de los agentes corrosivos genera, por un lado, diferentes tipos de daños al material metálico con el que se encuentra en contacto, y por el otro, una complicación adicional en la estimación de la corrosión de los equipos metálicos industriales. Esta complejidad ha hecho que las evaluaciones de la velocidad de corrosión, utilizando la pérdida de peso, proporcionen valores de velocidad de corrosión muy bajos, comparados con los daños observados en los equipos durante su mantenimiento, haciendo evaluaciones erróneas de la eficiencia de los inhibidores de corrosión.

A pesar de que el uso de los inhibidores de corrosión ha proporcionado, por mucho tiempo una solución a los daños ocasionados por la corrosión en la industria, debido a la gran variedad de agentes corrosivos, la selección de un inhibidor de corrosión es un arduo trabajo.

En la literatura existe una gran cantidad de trabajos que reportan el uso de compuestos de tipo orgánico cuyas características de inhibición a la corrosión pudieran ser explotadas. Entre ellos, sólo por mencionar algunos de los compuestos estudiados se pueden encontrar aquellos de tipo imidazolínico [2],

piridínico [3], bencimidazoles, benzoxazoles, benzotiazoles [4], Ftalocianinas [5]; sin embargo el campo de aplicación es muy amplio y las investigaciones continúan en la búsqueda y selección de los mejores inhibidores de corrosión.

II.1 Antecedentes Históricos del Proyecto

Durante mucho tiempo, el Instituto Mexicano del Petróleo ha estado presente en el diseño y evaluación de inhibidores de corrosión para la industria petrolera mexicana, sin embargo, las condiciones cambiantes en las corrientes de entrada a los procesos, ha sido la causa de muchos problemas de corrosión; aunado a esto, la falta de un conocimiento profundo de los procesos de corrosión, en los medios corrosivos imperantes en la industria petrolera, ha ocasionado que los inhibidores de corrosión diseñados provoquen, en ocasiones, problemas de corrosión más graves.

En 1997 se generó un proyecto de colaboración entre la UAMI y el IMP, en el que se pretendía sustituir el uso de las técnicas gravimétricas en la evaluación de inhibidores de corrosión, por técnicas electroquímicas que permitieran, además, conocer los mecanismos de inhibición de los compuestos utilizados en la industria del petróleo.

Desgraciadamente, la gran variedad de ambientes corrosivos utilizados y el escaso conocimiento de los mecanismos de corrosión en dicha industria provocó que se iniciara el estudio desde la estandarización de ambientes corrosivos y se determinaran los mecanismos de corrosión en los mismos. Así, por ejemplo, Cabrera- Sierra y Col. [1], E. Sosa y Col. [6] y Veloz-Rodríguez M. A. [7] realizaron estudios de mecanismos de corrosión en ambientes amargos alcalinos y ácidos de la industria del petróleo, de tal forma que el estudio continuaría con la determinación de los mecanismos de inhibición de los compuestos utilizados como inhibidores de corrosión.

Este trabajo, se planteó como una continuación al estudio del mecanismo de inhibición de la corrosión en medios ácidos amargos realizado por M. A. Veloz [8] en un ambiente tipo NACE TM0177 [9] (pH amortiguado a 3.5 con una composición de 0.4% NaCOOCH_3 , 0.23% CH_3COOH y 5% NaCl , porcentaje en peso) y también como una iniciativa de contribuir en el diseño y selección de inhibidores de corrosión adecuados al uso en ambientes ácidos amargos de la industria petrolera.

Por otro lado, la metodología que se utiliza en este trabajo pretende ser una guía para futuras investigaciones en el campo del diseño y selección de inhibidores de corrosión.

CAPITULO III CONCEPTOS FUNDAMENTALES

En este capítulo, se muestran los conceptos fundamentales de varios temas de suma importancia, con el fin de proveer al lector de algunas herramientas que mejoren la comprensión de la importancia de este trabajo. Cabe mencionar que en este trabajo no se considera la corrosión a altas temperaturas ya que no es el objetivo del mismo. Únicamente se menciona en las formas de corrosión.

III.1 La corrosión

La corrosión se define como la destrucción o deterioro de un material debido a su reacción con el medio que lo rodea. La velocidad a la que un material se degrada es lenta y continúa, todo dependiendo del ambiente donde se encuentre. A medida que pasa el tiempo se va creando una capa fina de material en la superficie, que va formándose inicialmente como manchas hasta que llegan a aparecer imperfecciones en la superficie del material (metálico o cerámico). A este proceso se le conoce como corrosión.

Desde que el hombre empezó a utilizar instrumentos de metal se enfrentó a la corrosión y, aunque con el avance de los conocimientos ha podido defenderse mejor de ella, es un problema permanente. Los países industrializados invierten enormes sumas en la investigación y aplicación de métodos para prevenir la corrosión [10].

En la vida diaria con frecuencia se considera a la corrosión de los metales como algo molesto que se debe prevenir y evitar. La preocupación fundamental es, sobre todo, por los objetos expuestos al medio ambiente, principalmente cuando este medio ambiente corresponde a un clima húmedo y cálido.

Además, hay que aclarar que la corrosión no es un hecho trivial, sino que, mundialmente, es uno de los fenómenos más trascendentales en la economía de toda sociedad. En términos generales de acuerdo con la Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos (OEA, al Programa Regional Desarrollo Científico y Tecnológico) [11], los perjuicios causados por la corrosión equivalen del 1.5 al 3.5% del Producto Nacional Bruto en numerosos países.

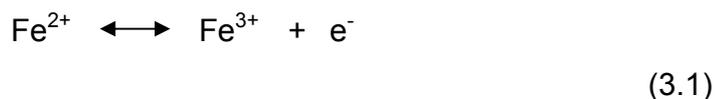
Si no existiera la corrosión, la economía del mundo cambiaría radicalmente. Desde los complejos industriales hasta los equipos del hogar estarían a salvo. El acero inoxidable y la hojalata no serían imprescindibles. El cobre se usaría solamente en conductores eléctricos. Muchas aleaciones caerían en desuso y las pinturas anticorrosivas no tendrían razón de ser.

III.2 Circuito eléctrico de la corrosión

La literatura [12] marca que para que la corrosión tenga lugar, se debe tener la presencia de un circuito completo; este consiste de tres partes:

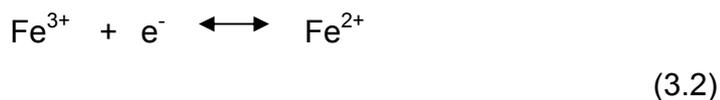
Ánodo

Es el lugar donde el metal se disuelve y pasa a la solución, en forma de óxido o hidróxido que se depositan en la superficie los cuales no son solubles ver ejemplo.



Cátodo

Es la porción de superficie metálica que no se disuelve y es el sitio de otra reacción química necesaria para que ocurra el proceso de corrosión ver ejemplo.



Electrolito

Para que se complete el circuito, la superficie metálica, tanto del cátodo como el ánodo, deben estar cubiertos por una solución conductora de electricidad, es decir, el electrolito conduce la corriente del cátodo al ánodo y luego vuelve al cátodo a través del metal, completando el circuito.

III.3 Formas de corrosión

Para evaluar los daños producidos por la corrosión es muy conveniente clasificarlos de acuerdo a la apariencia del metal corroído. Dentro de las formas más comunes están:

La "**Corrosión superficial**" Es la forma más benigna o menos peligrosa pues el material se va gastando gradualmente extendiéndose en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y su penetración media es igual en todos los puntos. Un ataque de este tipo permite evaluar fácilmente y con bastante exactitud la vida de servicio de los materiales expuestos a él.

En la "**Corrosión Galvánica**" se puede producir un daño severo cuando dos o más metales distintos se acoplan eléctricamente. Esto se conoce como corrosión galvánica y resulta por la existencia de una diferencia de potencial entre los metales acoplados que causa un flujo de corriente entre ellos.

"**Corrosión por picaduras**" En esta corrosión el ataque está confinado a muchas cavidades pequeñas en la superficie del metal. Las cavidades que se forman pueden variar en cantidad, tamaño y forma. Las picaduras pueden contribuir de manera importante a una falla general, en componentes sujetos a esfuerzos muy altos, dando como consecuencia la falla por corrosión bajo tensión. El picado se puede presentar en varios metales y aleaciones, pero los aceros inoxidables y las aleaciones de aluminio son susceptibles en especial a este tipo de degradación.

La “**Corrosión a altas temperaturas**” da lugar a las formas de corrosión por altas temperaturas en donde se originan las posibles fallas por la difusión de fases sólidas en el metal, con lo cual se modifica la aleación original y se posibilita el ataque selectivo.

La “**Corrosión electroquímica**” es un proceso espontáneo que denota siempre la existencia de una zona anódica (la que sufre la corrosión), una zona catódica y un electrolito. Es imprescindible la existencia de estos tres elementos, además de una buena unión eléctrica entre ánodos y cátodos, para que este tipo de corrosión pueda tener lugar [13].

III.4 Formas de combatir la corrosión

Existen muchas formas de combatir la corrosión; sin embargo, no todas son lo suficientemente efectivas y es por ello que la investigación en este campo se continúa desarrollando. Dentro de los métodos más comunes para el control de la corrosión se encuentran (ver descripción más completa en apéndice A): la Protección catódica, Protección catódica con corriente impresa, Protección catódica con ánodos de sacrificio, Protección activa, Protección pasiva y el uso de inhibidores de corrosión.

Dado que el objetivo de este trabajo se centra principalmente en el uso de inhibidores de corrosión, es a este tema que se le da mayor importancia para su descripción posterior.

III.5 Inhibidores de corrosión

Una práctica comúnmente utilizada para el control del deterioro de instalaciones industriales, equipos, maquinarias y estructuras de diversa índole es el uso de inhibidores de corrosión, que al ser añadidos en pequeñas cantidades en un ambiente determinado (líquido o gaseoso) reduce la acción nociva que ejerce el medio sobre el material [14].

El principio del funcionamiento de los inhibidores es formar en la superficie misma del material expuesto a la corrosión, ya sea un compuesto insoluble o la fijación de una determinada materia orgánica, con el objeto de polarizar la celda de corrosión y disminuir la velocidad de degradación del metal. Los inhibidores pueden clasificarse en pasivantes, anódicos, y catódicos, de acuerdo a la reacción que inhiben preferencialmente, o bien, de acuerdo a su composición química, esta clasificación es más aceptada para los compuestos que son de tipo orgánico [15] A continuación se describirán los tipos de inhibidores más importantes por su forma de acción sobre el sistema en corrosión.

III.5.1 Inhibidores pasivantes

Estos causan un cambio del potencial de corrosión, forzando la superficie metálica a presentar una conducta pasiva ante la corrosión. Los ejemplos de los inhibidores que provocan pasividad son aniones oxidantes, tales como iones del cromato, del nitrito y del nitrato y los no oxidantes tales como fosfato y molibdato.

III.5.2 Inhibidores anódicos

Los inhibidores anódicos actúan formando un compuesto insoluble, el cual precipita en los lugares anódicos, evitando la reacción anódica y por lo tanto, inhibiendo todavía más la corrosión. Algunos de los inhibidores anódicos más conocidos son hidróxido sódico, carbonato, silicato y borato de sodio, ciertos fosfatos, cromato sódico, nitrito y benzoato de sodio, etc [16].

III.5.3 Inhibidores catódicos.

Los inhibidores catódicos, a diferencia de los anódicos, actúan sobre toda la superficie y son menos eficaces. Disminuyen la corrosión mediante la formación de una capa o película de alta resistencia eléctrica sobre la superficie, la cual funciona como una barrera para la corriente de corrosión. Algunos inhibidores catódicos, son iones tales como calcio, cinc o magnesio, se pueden precipitar como óxidos para formar una capa protectora en el metal.

III.5.4 Inhibidores orgánicos.

Los inhibidores orgánicos son generalmente protectores en soluciones neutras y alcalinas, pero ofrecen poca o ninguna protección en presencia de ácidos, salmueras y medios reductores. En tales circunstancias, los compuestos orgánicos polares y los materiales orgánicos coloidales son los más utilizados como inhibidores. Los inhibidores orgánicos protegen al metal mediante una película hidrofóbica en la superficie del metal. Los inhibidores serán fijados por adsorción según la carga iónica del inhibidor y la carga en la superficie [17].

III.6 Técnicas electroquímicas para la evaluación de la velocidad de corrosión

Existen diversas formas de evaluar la velocidad de corrosión, donde las técnicas electroquímicas ocupan un papel muy importante, sobre todo en la actualidad ya que se ha observado que son una valiosa herramienta que sirve también para determinar el mecanismo de corrosión en un medio dado. Entre las técnicas más comunes se encuentran las curvas de polarización y la polarización lineal, a través de las cuales se pueden obtener parámetros de corrosión directamente relacionados con la cinética del proceso. A continuación se describe el proceso de polarización.

III.6.1 Polarización

Desde un punto de vista cinético, en un sistema cualquiera en el cual tenga lugar el fenómeno de corrosión, existe un balance perfecto entre las reacciones anódicas y catódicas sobre la superficie del metal, dando lugar a un potencial de equilibrio entre ambas reacciones. La polarización es el desplazamiento del potencial de equilibrio. Una forma de representar la polarización de un material es a través de los diagramas de Evans (figura III.1) en los que se relaciona la densidad de corriente con el potencial aplicado o viceversa. De esta manera se obtiene una curva para cada proceso, ya sea oxidación o reducción (figura III.1a).

Por razones de simplicidad en la construcción gráfica, se acostumbra representar ambos procesos, anódico o de oxidación y catódico o de reducción, en un mismo cuadrante con lo que se obtiene, como se indica en la figura III.1b, el diagrama de Evans, o el de Evans-Tafel si en lugar de utilizar la corriente se emplea el logaritmo de la corriente (figura III.1c).

En la práctica, cuando se polariza la superficie del metal que se corroe a un valor igual o inferior al potencial anódico (E_a en la figura II.1b), se anula la reacción anódica en el metal, siendo I_{pc} la corriente catódica que tendrá que ser suministrada por el sistema de protección catódica (para más detalles ver Apéndice A).

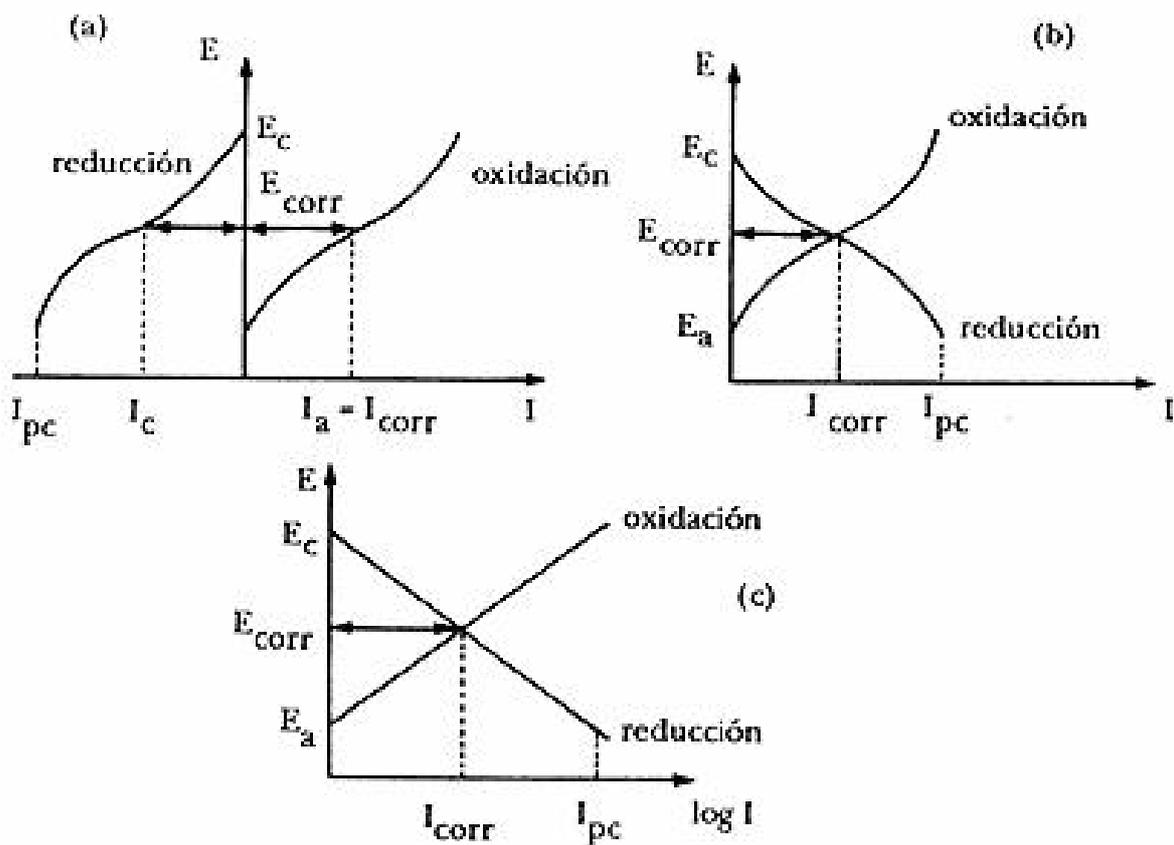


Figura III.1 Polarización de un material a través de los diagramas de Evans, densidad de corriente con el potencial aplicado o viceversa.

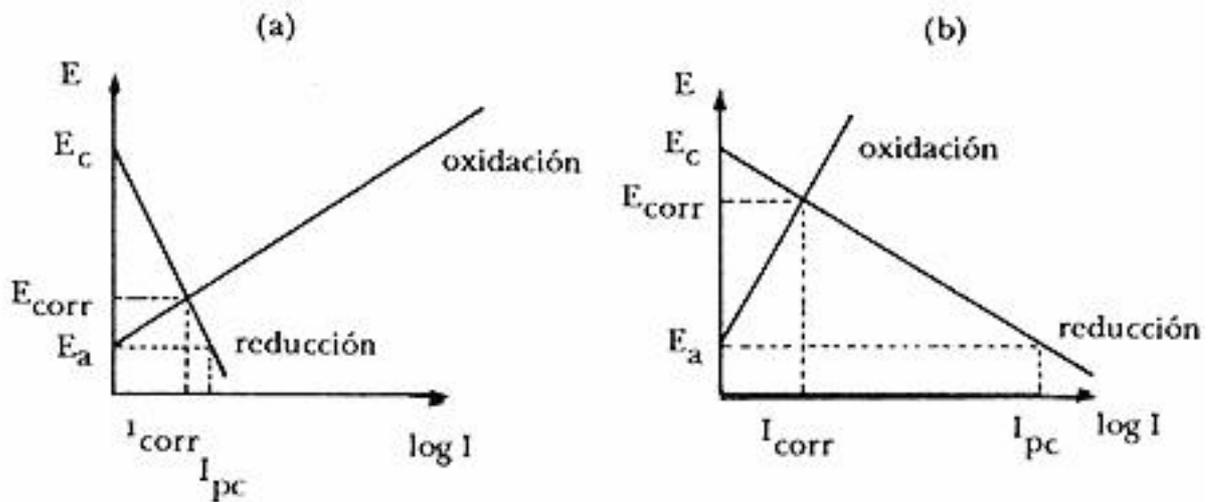


Figura III.2 Cinética de los dos procesos, anódico y catódico.

Por otro lado, cuando la cinética de los dos procesos, anódico y catódico, es tal que una pequeña variación en la corriente catódica provoca una gran variación en la corriente anódica (o sea, en la corriente de oxidación), se dice que el sistema está bajo control catódico. Inversamente, cuando una pequeña variación en la corriente anódica produce un gran desequilibrio en el proceso catódico, o sea, en la intensidad de corrosión, se dice que el sistema está bajo control anódico. En la figura III.2 se representan ambos casos [18].

También se establece una clasificación de la polarización de acuerdo a los fenómenos que se presentan en el sistema, la cual se describe con más detalle a continuación.

III.6.1.1 Polarización por activación

Es el fenómeno que se representa con mayor frecuencia y es producido por diversos factores que identifican los procesos del electrodo. Los cambios del potencial de electrodo se pueden relacionar con la densidad de corriente i , que fluye en la celda, mediante la ecuación de Tafel:

$$\eta = \pm \beta \log i / i_0 \tag{3.3}$$

En donde β representa la inclinación de la curva de polarización obtenida al graficar el potencial E contra $\log i$, e i_0 es la densidad de corriente de intercambio de un electrodo. En un metal que se corroe, la corriente de corrosión es la corriente de polarización, $i = i_{\text{corr}}$. De este modo, la relación de Tafel se puede utilizar para estimar la magnitud de la corriente de corrosión, con la condición de que se encuentren las constantes características i_0 y β en un sistema de corrosión particular.

A partir de la grafica de E contra $\log i$ en la figura III.3, se puede obtener el cálculo de la corriente de corrosión, prolongando la línea de Tafel (a sobrepotenciales mayores que 0.1 V) hasta su intersección con la línea horizontal correspondiente al valor de potencial de corrosión original de la muestra [19], lo que se conoce como aproximación de alto campo (ver Apéndice B).

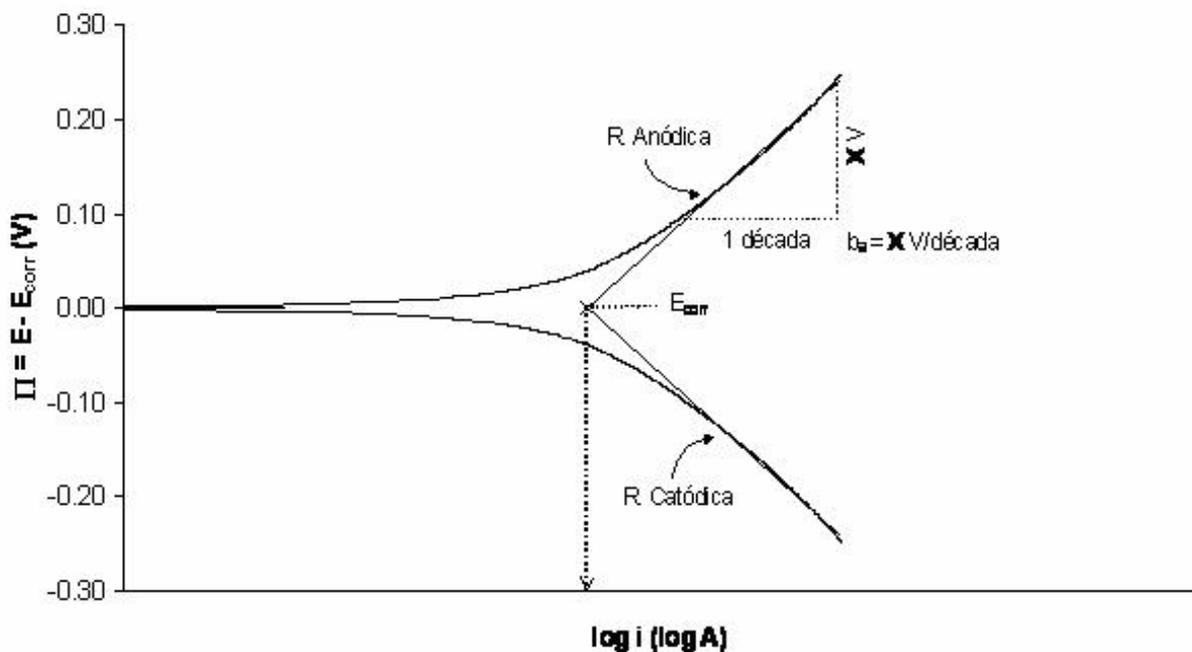


Figura III.3 Cálculo de la corriente de corrosión, prolongando la línea de Tafel hasta su intersección con la línea horizontal.

III.6.2 Polarización Lineal

Una de las técnicas electroquímicas para medir la resistencia que opone el material a ser polarizado es la polarización lineal que determina la resistencia de polarización (R_p) de Stern-Geary [20]. A través de esta polarización y de las pendientes de Tafel, la velocidad de corrosión se expresa de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary:

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{b_a b_c}{(2.3) * (b_a + b_c) * i_{corr}} \quad (3.4)$$

Donde:

ΔE Es la variación del potencial.

ΔI Es la variación de la corriente.

b_a Es la pendiente de Tafel anódica.

b_c Es la pendiente de Tafel catódica.

i_{corr} Es la corriente de corrosión.

2.3 Es un factor de Tafel, el cual surge de la conversión del Logaritmo natural a Logaritmo base diez.

Si se divide la i_{corr} por unidad de área se obtiene la densidad de corriente de corrosión la cual es igual a la velocidad de corrosión:

$$I_{corr} = i_{corr} / \text{área} \quad (3.5)$$

Otra forma de calcular la resistencia de polarización, es a partir de la ley de Ohm despejando la resistencia (R_p):

$$E = I R_p \quad (3.6)$$

Despejando Rp:

$$R_p = \frac{E}{I} \quad (3.7)$$

Donde:

E, es el potencial Volts)

I, es la corriente Amper

Rp, es la resistencia de polarización ($\Omega\text{-cm}^2$)

El cálculo de la corriente de corrosión puede variar cuando se considera únicamente la resistencia de polarización o cuando se consideran las pendientes anódica y catódica ya que ésta se verá afectada en mayor o menor grado por la cinética del proceso de corrosión.

III.7 Cálculo de la eficiencia de inhibición a la corrosión

El cálculo del porcentaje de eficiencia, permite conocer si los compuestos orgánicos, tienen o no un buen desempeño, en la disminución de las velocidades de corrosión, para eso se necesita conocer las corrientes de corrosión del parámetro de comparación (Blanco) y de los compuestos evaluados [21].

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{i_{\text{corr (B)}} - i_{\text{corr (C)}}}{i_{\text{corr (B)}}} \quad (3.8)$$

Donde:

$i_{\text{corr (B)}}$, es la corriente de corrosión del blanco.

$i_{\text{corr (C)}}$, es la corriente de corrosión del compuesto.

Existen diversas formas de evaluar las velocidades de corrosión entre las más importantes se encuentran: Pérdida de peso, Resistencia eléctrica, Prueba de herrumbre, y las técnicas electroquímicas. Para mayor información ver Apéndice C.

CAPITULO IV METODOLOGÍA

En este capítulo, se mencionan los pasos que se emplearon para realizar la selección de los diferentes compuestos orgánicos evaluados como inhibidores de corrosión, así como también se presenta un diagrama de flujo, el esquema de una celda de tres electrodos y una tabla con las características de los compuestos.

IV.1 Pasos de la metodología

1° Elección de los compuestos a evaluar, el medio corrosivo a utilizar, las condiciones de operación que se evaluarán y las técnicas de evaluación. En este trabajo, se utilizan los compuestos que se presentan en la tabla IV.1, un medio corrosivo similar al propuesto en la norma NACE TM 0177 y se evalúan diferentes concentraciones de los compuestos, tiempos de inmersión y ausencia o presencia de agitación. Las técnicas de evaluación que se utilizan en este trabajo con la Polarización Lineal y las Curvas de Polarización o Polarización de Tafel.

2° Realizar la disolución de los compuestos con un solvente adecuado, en este caso se utilizó el dimetil sulfóxido (DMSO).

3° Preparación del medio corrosivo en el que se evaluarán los compuestos. Para propósitos de este trabajo, el medio corrosivo se preparó con agua desionizada y deaerada con nitrógeno durante media hora; después se agregaron reactivos grado analítico para lograr la siguiente composición: 0.04 M de Ácido acético (CH_3COOH), Acetato de sodio (NaCOOCH_3), esto para mantener un $\text{pH} = 3.5$ y 30,172 ppm Cl^- (0.52 M agregándolo como NaCl).

4° Preparación del electrodo de trabajo e instalación de la celda electroquímica. En este caso se utilizó material de acero al carbono SAE 1018 con un área transversal de 0.503 cm^2 , el cual se pulió antes de cada experimento, con el fin de obtener una superficie totalmente limpia y homogénea. Se instala la celda electroquímica típica de tres electrodos que consta de un electrodo calomel saturado (SCE) como referencia, una barra de grafito como contra electrodo y el electrodo de trabajo. Los electrodos son sumergidos en el ambiente corrosivo preparado en el punto 2. (ver figura IV.1 del arreglo experimental).

5° Llevar a cabo las mediciones para obtener las curvas de Polarización Potenciodinámica del sistema, anódica y catódica, en el intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV, sin aditivos. Es importante mencionar que se debe realizar la evaluación del efecto que tiene el disolvente en el sistema en estudio. Lo anterior se repite tantas veces como sea necesario para obtener reproducibilidad en las respuestas electroquímicas. La obtención de las curvas de polarización potenciodinámicas se lleva a cabo utilizando un potencióstato-galvanostato Autolab Mod. PGSTAT 30 y para las pruebas con agitación un controlador de velocidad para disco rotatorio.

6° Evaluar el efecto de los compuestos orgánicos utilizados variando la concentración. En este trabajo se utilizaron concentraciones de 25, 50 y 100 ppm.

7° Evaluar el efecto de los tiempos de inmersión del electrodo en presencia de los compuestos orgánicos utilizados. En este trabajo se utilizó la concentración de 100 ppm y los tiempos evaluados fueron de 10 min, 3, 24 y 48 horas.

8° Extraer los parámetros de corrosión a partir de los resultados obtenidos en los pasos 5, 6 y 7.

9° Comparar los resultados y extraer los compuestos que presenten mayor disminución de las corrientes de corrosión.

10° Evaluar el efecto de los tiempos de inmersión del electrodo, en presencia de 100 ppm de los diferentes compuestos seleccionados y agitación en el sistema. Los tiempos de inmersión evaluados en presencia de agitación (1000rpm) fueron los mismos que en el punto 7.

11° Se repiten los pasos 8 y 9.

12° Finalmente, se seleccionan los compuestos que presenten mayores eficiencias de inhibición a la corrosión.

IV.2 Diagrama de flujo

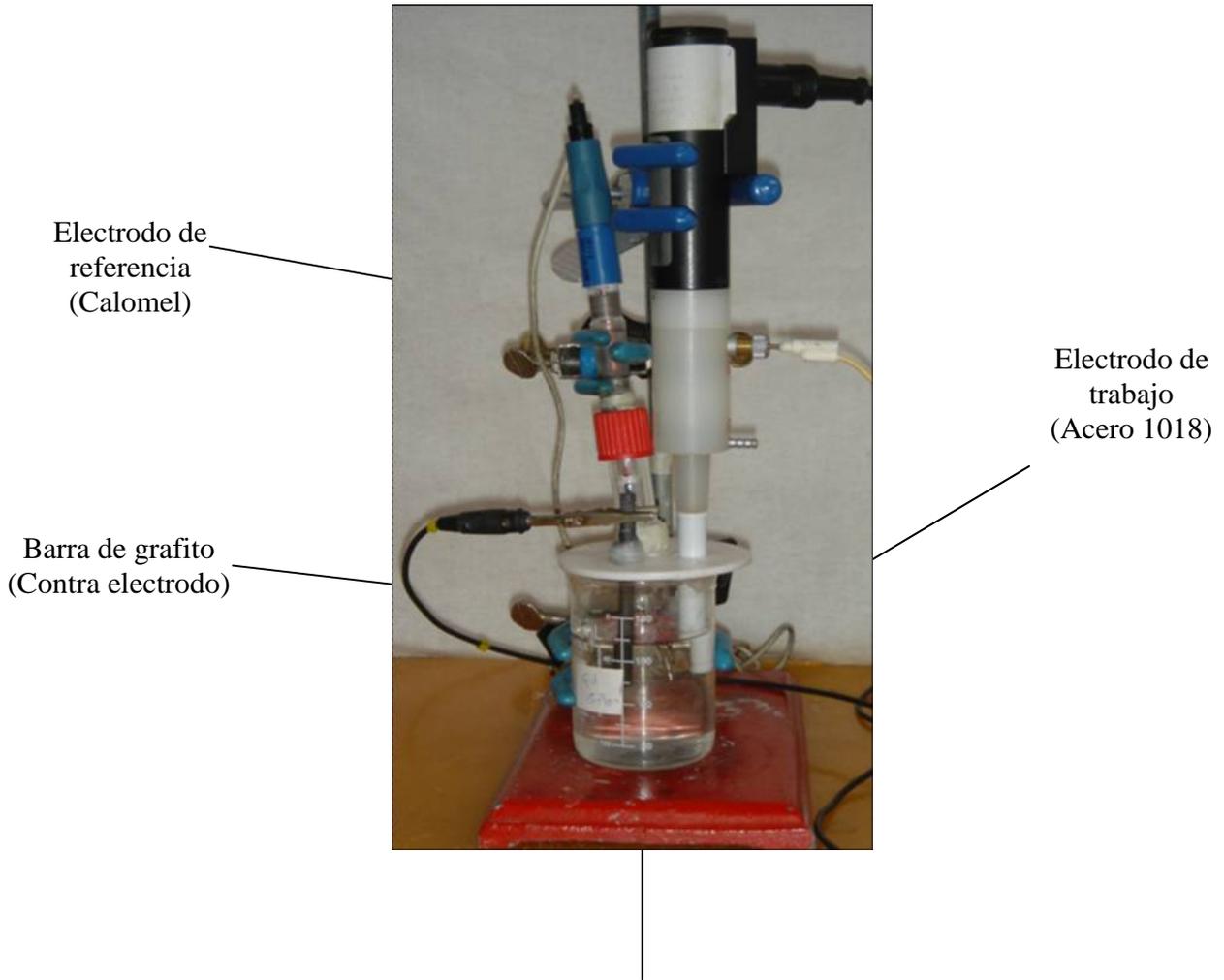
Se utilizó el siguiente diagrama de flujo general para tener un mejor panorama en cuanto a la evaluación electroquímica de los compuestos orgánicos. Posteriormente se presentan pequeños diagramas más detallados para mostrar las evaluaciones realizadas a los diferentes compuestos.



Figura IV.1 Metodología que se empleó para la selección de los diferentes compuestos orgánicos con características de inhibición a la corrosión.

Celda electroquímica de tres electrodos

Se utiliza una celda típica de tres electrodos la cual permite tener un control sobre la corriente que circula a través del electrodo de trabajo y también sobre el potencial que éste adquiere comparado con una referencia.

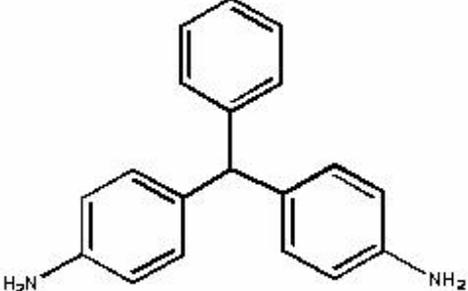
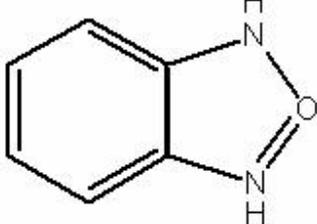
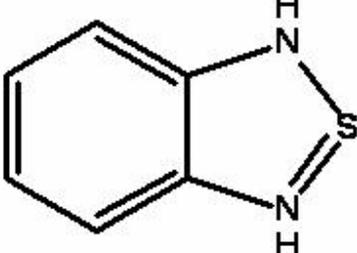
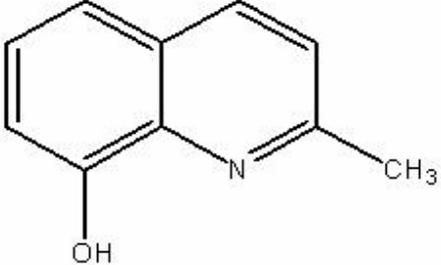


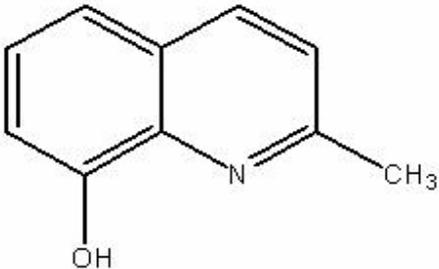
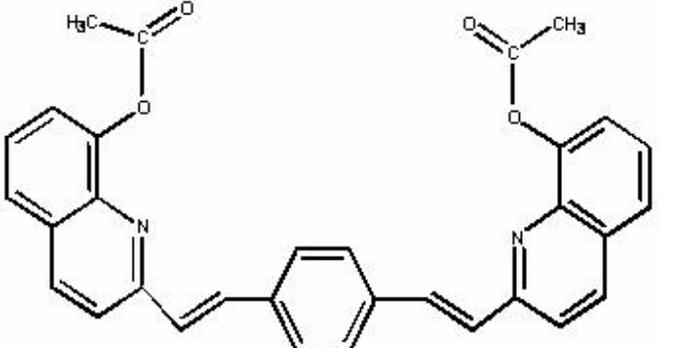
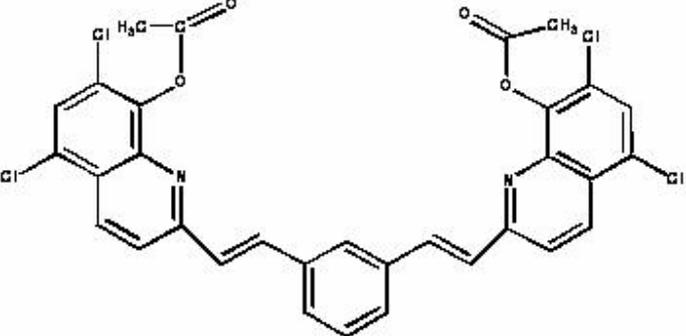
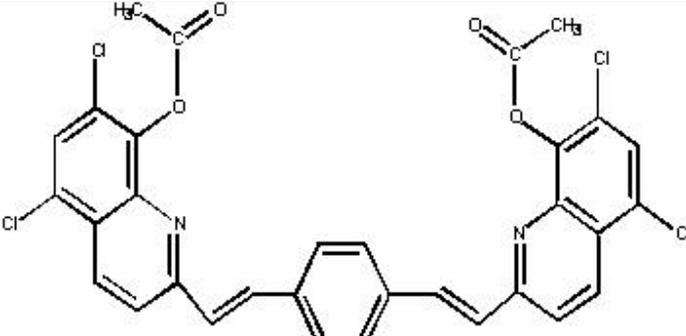
Solución corrosiva TIPO NACE TM0177

Figura IV.2 Arreglo experimental de la celda de tres electrodos

Los compuestos utilizados se muestran a continuación, así como las denominaciones que se les dieron para propósitos de este trabajo.

Tabla IV.1 Compuestos Evaluados: Nombre químico, identificación en este trabajo y fórmula estructural.

NOMBRE (IDENTIFICACIÓN)	FÓRMULA ESTRUCTURAL
4,4-diaminotrifenilmetano (I-DA)	
Bencimidazol-2-ona (I-B11)	
Bencimidazol-2-tiona (I-B12)	
8-Hidróxiquinaldina (I-Q1)	

<p>Quinaldina (I-Q2)</p>	
<p>8-Hidróxiquinaldina + Tereftaldehido (I-OPVQ1)</p>	
<p>Isoftaldehido + 5,7-dicloro 8-Hidróxiquinaldina (I-OPVQ2)</p>	
<p>Tereftaldehido + 5,7-dicloro 2-metil-8-quinolinol (I-OPVQ3)</p>	

La elección de los compuestos se realizó de acuerdo con las características estructurales de cada familia y el poder coordinante reportado para cada molécula con metales de transición [16].

CAPITULO V RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se muestran los resultados de la evaluación de la eficiencia de inhibición, para el sistema, en ausencia y presencia de los diferentes compuestos mediante el uso de técnicas electroquímicas.

Diagrama de flujo para la evaluación del disolvente

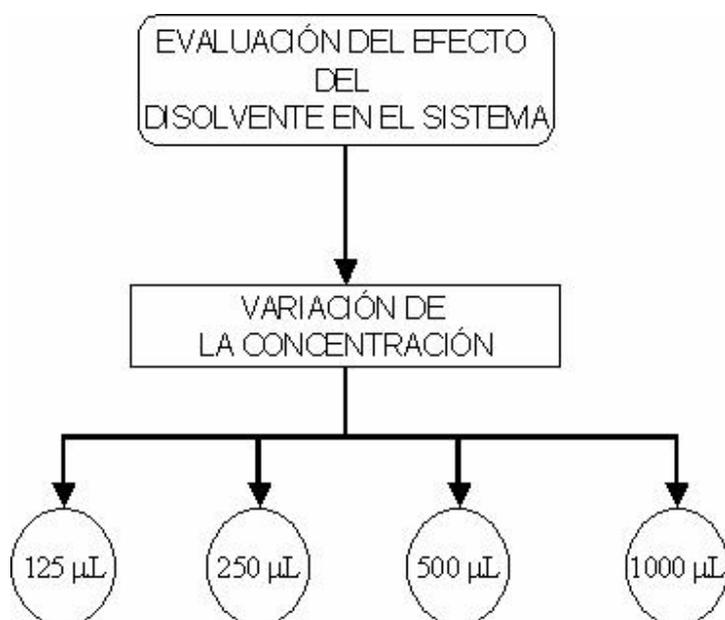


Figura V.1 Evaluación del disolvente a diferentes volúmenes.

V.1 Evaluación del efecto del disolvente en el sistema

Con el fin de observar el efecto que tiene el disolvente que se utiliza para la adición de los diferentes compuestos, se realizaron pruebas de adición de éste al sistema y obteniendo la resistencia de polarización y las curvas de polarización correspondientes. A continuación se presenta un diagrama de flujo de este proceso.

Dado que los compuestos a evaluar no son solubles en agua, se realizó la disolución de los mismos en dimetil sulfóxido (DMSO) que se utiliza como disolvente para pruebas como son la resonancia magnética nuclear (RMN), el cual disuelve a la mayoría de los compuestos orgánicos. Los compuestos orgánicos son preparados en solución a una concentración de 10000 ppm de tal forma que al agregar 125, 250 y 500 μL de dicha solución a un volumen de 50 ml se tuvieron concentraciones de 25, 50 y 100 ppm respectivamente.

Para ello, inicialmente se trazaron las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema en ausencia de inhibidores, con el fin de obtener un parámetro de comparación.

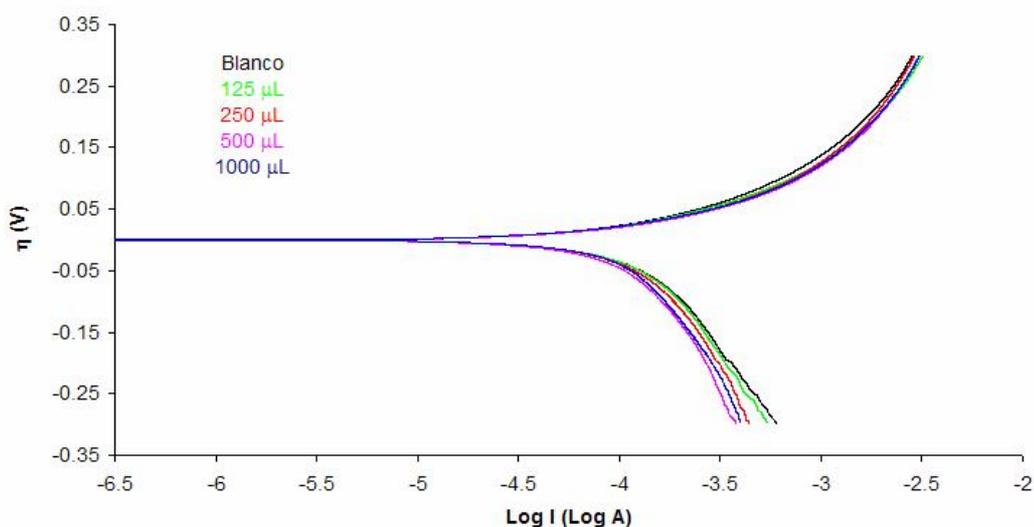


Figura V.2 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25, 50, 100 y 200 ppm de DMSO. La velocidad de barrido es de 0.1 mVs^{-1} .

En la figura V.2 se observa el comportamiento del disolvente que se utilizó para los compuestos, esto para conocer sus características y determinar si afecta al sistema. La adición de DMSO en cantidades de 125, 250, 500 y 1000 μL no provocan alguna disminución de las corrientes anódicas; sin embargo, hacia la parte catódica existe una ligera disminución de las corrientes, sobre todo hacia

sobrepotenciales mayores a -50mV , la cual podría en cierto tener una aportación en las respuestas del sistema. No obstante, se decidió seguir empleando el DMSO con el propósito de lograr la completa solubilidad de los compuestos a evaluar en el medio corrosivo considerado. Una vez que se determinó el efecto del solvente, se procedió a evaluar los distintos compuestos orgánicos, utilizando las concentraciones de 25, 50 y 100 ppm.

V.2 Evaluación del efecto de la concentración de los diferentes compuestos en el sistema

También para este caso se presenta un diagrama de flujo de los pasos seguidos en este proceso.

Diagrama de flujo para la evaluación de los compuestos

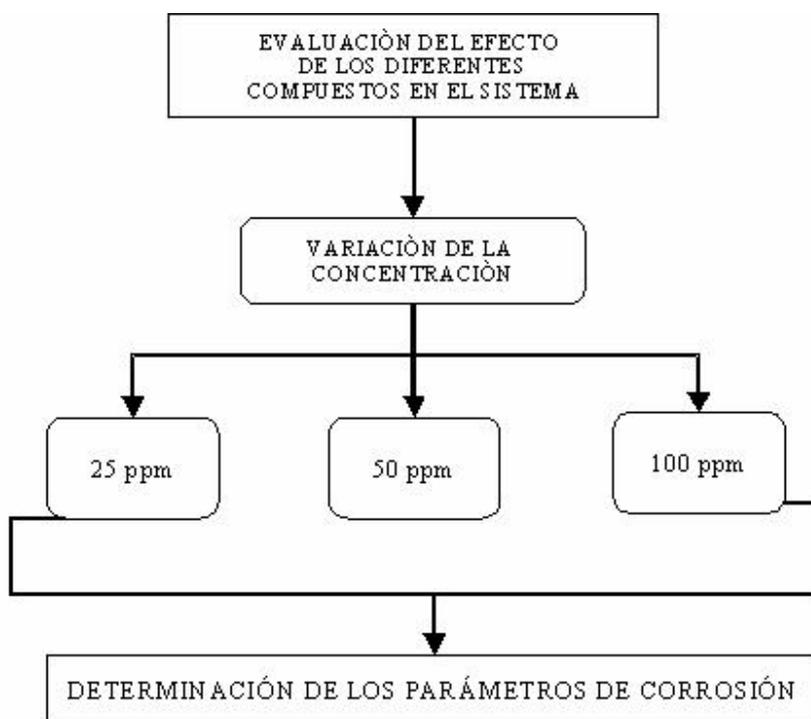


Figura V.3 Evaluación de los compuestos orgánicos a diferentes concentraciones.

En la figura V.4 se presentan las curvas de polarización obtenidas para el sistema en presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos. En ella, se observa que la presencia de los diferentes compuestos orgánicos (con excepción del compuesto I-BI1 y I-Q2 hacia la parte anódica), tiene un efecto del aumento en la pendiente de oxidación, ya que las corrientes de oxidación generadas son mayores que para el blanco. Por otro lado, la velocidad de reducción permanece casi constante para los compuestos, I-BI1, I-Q1, I-OPV1, I-OPV2, I-OPV3, mientras que los compuestos I-BI2, I-DA y I-Q2 presentan una disminución de la pendiente de reducción y con ello un efecto global de inhibición a la corrosión del sistema.

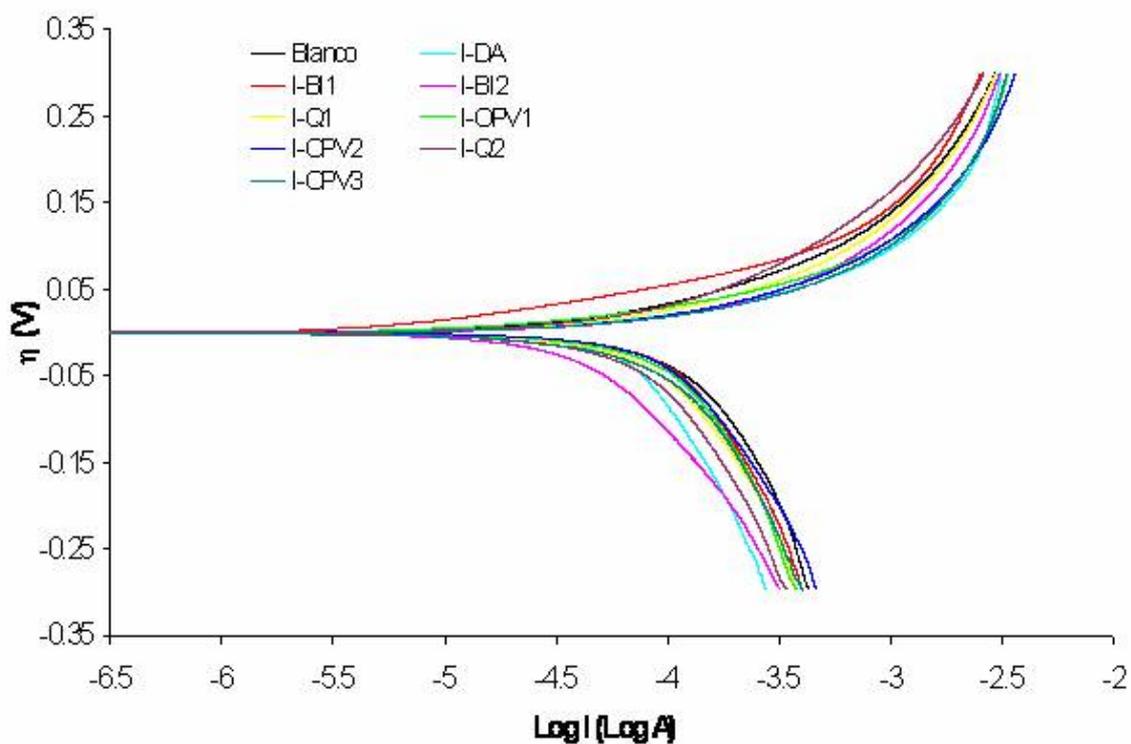


Figura V.4 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 25 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1} .

Cuando se agregan 50 ppm de los compuestos orgánicos, se observa en la figura V.5, el compuesto I-BI2 presenta, la disminución en las corrientes de oxidación; mientras que los compuestos I-BI1 y I-Q2, que a 25ppm presentaban una disminución de las corrientes de oxidación, ahora provocan un aumento en las corrientes de oxidación, sobrepasando a la del blanco, al igual que los otros compuestos. Para los compuestos I-BI2 e I-DA, se observa la disminución en las corrientes catódicas; mientras que para el compuesto I-Q2, el efecto es contrario, ya que se observan corrientes mayores que a 25 ppm. Por otro lado, el compuesto I-OPV2, presenta una disminución notable en las corrientes de reducción, siendo comparable al efecto que presentan los compuestos I-BI2 e I-DA.

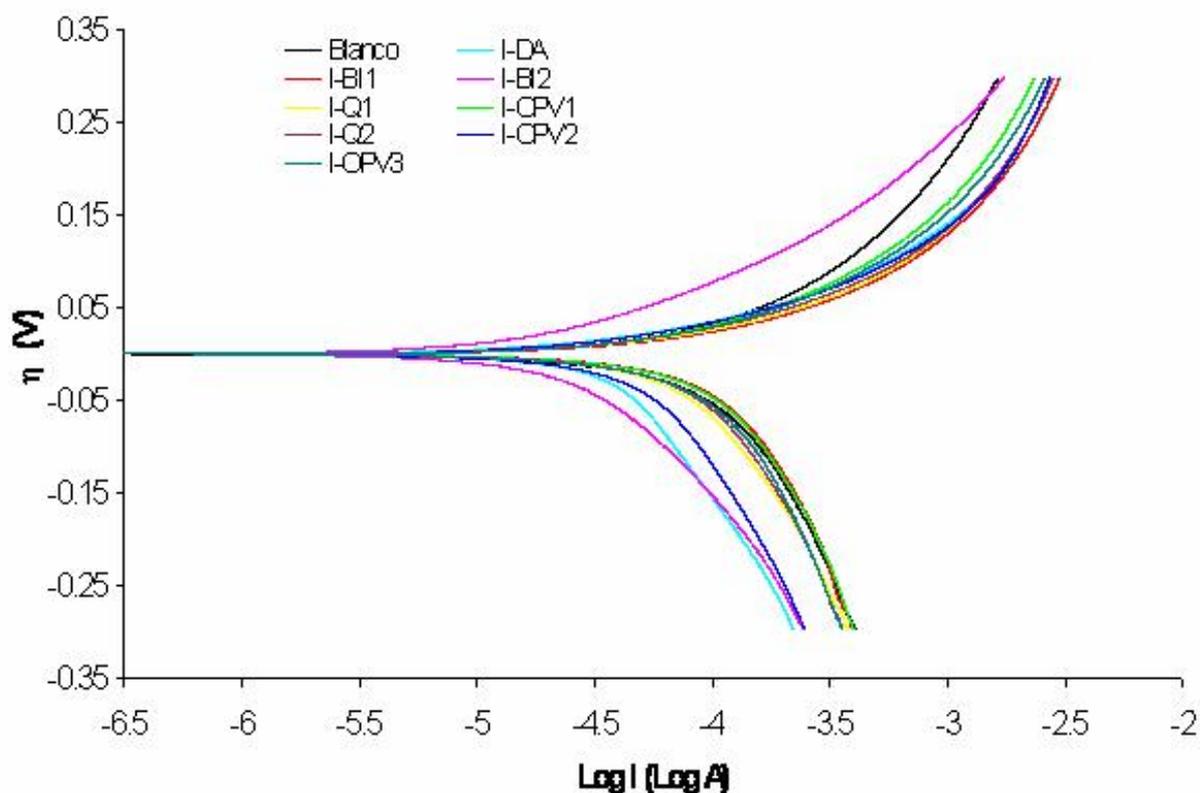


Figura V.5 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 50 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1}

El efecto de la presencia de 100 ppm de los compuestos en evaluación, se muestra en la figura V.6 En esta concentración, los compuestos tienen una ligera disminución en la parte anódica y se comportan como el blanco, a excepción de los compuestos I-BI2 e I-DA. Por otro lado, hacia potenciales catódicos, se observa que todos los compuestos provocan una disminución en la velocidad de reducción, siendo los compuestos I-DA, I-BI2 e I-OPV2 los que muestran una mayor disminución en las corrientes catódicas respecto al blanco.

Si se realiza la comparación del efecto producido por los compuestos respecto al aumento de la concentración, se observa que únicamente los compuestos I-DA, I-BI2 e I-OPV2 presentan una disminución de la velocidad de corrosión en función de la concentración. Cabe mencionar que a esta concentración (de 100 ppm) el compuesto I-BI2 tiene un efecto de disminución de las corrientes tanto anódicas como catódicas. Sin embargo, el compuesto I-BI2 es el que menos cambios presenta respecto a las diferentes concentraciones utilizadas. No obstante, se observa que los compuestos a 100 ppm en general presentan una disminución de las corrientes anódicas y catódicas.

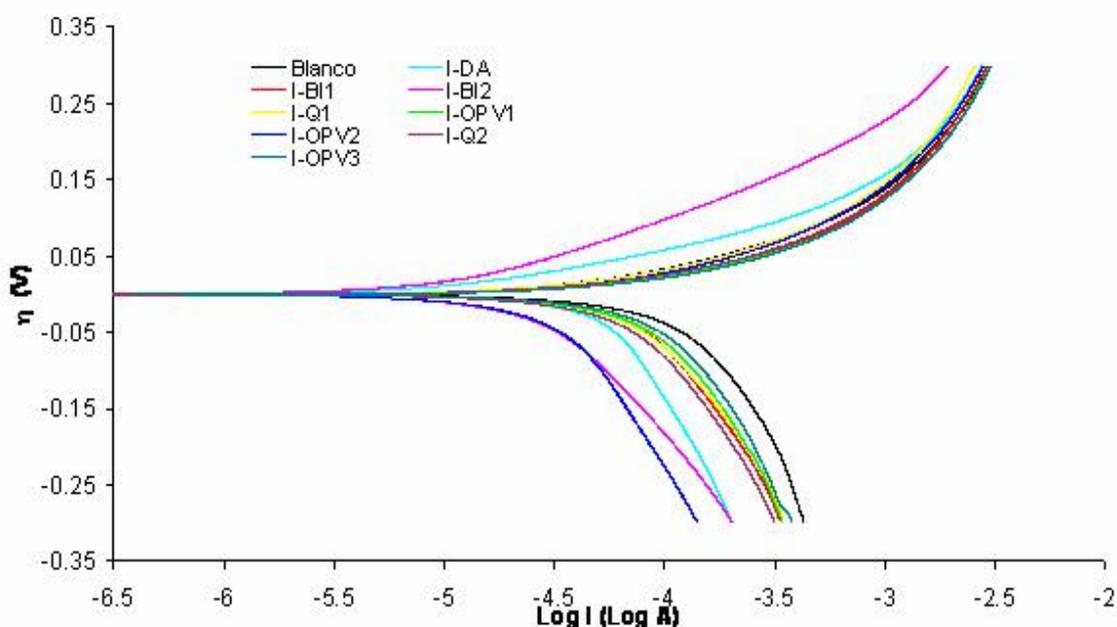


Figura V.6 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100 ppm de los diferentes compuestos evaluados. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1} .

V.3 Determinación de los parámetros de corrosión sin agitación con variación de la concentración

Con el fin de hacer el análisis más cuantitativo, se obtuvieron los parámetros de potencial de corrosión, resistencia de polarización, pendientes de Tafel anódica y catódica y el porcentaje de eficiencia (E_{corr} , R_p , b_a , b_c , I_{corr} y %E) para el sistema en presencia de los diferentes compuestos. Dichos parámetros se obtuvieron a partir de las curvas de Tafel y de polarización lineal.

En la Tabla V.1, se observan los valores obtenidos para el sistema en presencia de las distintas concentraciones (25, 50 y 100 ppm), de los diferentes compuestos evaluados. Los valores del potencial de corrosión, comparados con los del blanco, no representan cambios significativos, excepto para el compuesto I-BI2, el cual presenta una tendencia a moverse hacia potenciales más anódicos conforme se adiciona mayor concentración.

Por otro lado, la resistencia de polarización para el sistema en presencia de los compuestos I-BI2 e I-OPV2 presenta un aumento conforme se incrementa la concentración; mientras que para los demás compuestos no existe gran variación en función de la concentración.

Si se hace la comparación de los valores de las pendientes anódicas, en la tabla V.1, con respecto al blanco, se observa que los compuestos I-DA, I-BI2, I-Q2 y I-OPV3, presentan valores inferiores, lo que puede indicar probablemente, que los procesos de adsorción tengan una influencia sobre el proceso de oxidación provocando una mayor transferencia de carga.

Las pendientes catódicas, por otro lado, presentan valores muy altos que pueden estar relacionados con procesos de difusión de las especies electroactivas hacia la superficie del electrodo.

Tomando en cuenta lo anterior, se evaluó la corriente de corrosión de dos maneras: considerando la Ley de Ohm (esto es utilizando únicamente la resistencia de polarización y un sobrepotencial de 0.02V) y con las pendientes de Tafel. Lo anterior con el fin de observar el efecto que tiene la consideración de la cinética de los procesos anódicos y catódicos sobre la estimación de la corriente de corrosión.

Cuando se hace el cálculo de la corriente de corrosión a través de la resistencia de polarización, se observa que el sistema presenta valores del mismo orden de magnitud en presencia de cualquiera de los compuestos. Sin embargo, hay que tomar en cuenta que dado que no hay una gran variación en los potenciales de corrosión, el proceso de corrosión no se ve muy afectado en sus inicios, por lo que se hace necesario considerar la cinética de los procesos, tanto de oxidación como de reducción.

En el caso del cálculo de la corriente de corrosión con las pendientes de Tafel (ver ecuación 3.2), cuando se tiene el compuesto I-BI2 el sistema presenta los menores valores; mientras que, el compuesto I-BI1 es el que presenta los mayores valores de corriente de corrosión. Sin embargo, para el sistema en presencia del compuesto I-OPV2, se tiene que conforme aumenta la concentración de éste, sus valores de corriente de oxidación disminuyen. Esto es atribuido a que los productos de corrosión están compitiendo por los sitios de adsorción en la superficie del metal y con ello polarizan la superficie del mismo, haciendo que la corriente de oxidación aumente.

Ahora, si se observa el porcentaje de eficiencia de los diferentes compuestos, se tiene que el compuesto I-BI2 es el único que presentan una eficiencia superior al 50 %, mientras que el I-OPV2 también presenta eficiencia mayor al 50 % excepto para 25ppm, mientras que los demás no rebasan el 30% en la mayoría de los casos.

Tabla V.1 Valores de los diferentes compuestos a concentraciones de 25, 50 y 100 ppm, de los siguientes parámetros: E_{corr} , R_p , ba , bc , i_{corr} y % E.

Compuesto	Concentración (ppm)	E_{corr} (V)	R_p Ω/cm^2	ba V/Dec	bc V/Dec	i_{corr}^{Rp} (A)	i_{corr} (A)	% E
Blanco	0	-0.6320	322	0.1578	-0.5219	6.21E-05	3.05E-04	0
I-DA	25	-0.6430	415	0.0681	-0.4807	4.82E-05	8.31E-05	22
	50	-0.6149	698	0.0802	-0.3961	2.86E-05	6.26E-05	54
	100	-0.6181	543	0.1219	-0.5014	3.68E-05	1.29E-04	41
I-BI1	25	-0.6331	314	0.1516	-0.4984	6.37E-05	3.01E-04	-3
	50	-0.6371	355	0.1367	-0.5120	5.63E-05	2.28E-04	9
	100	-0.6270	444	0.1092	-0.4628	4.51E-05	1.40E-04	27
I-BI2	25	-0.694	770	0.0430	-0.3230	2.60E-05	2.80E-05	58
	50	-0.675	1194	0.1455	-0.3134	1.67E-05	9.89E-05	73
	100	-0.631	1235	0.1456	-0.3355	1.62E-05	9.05E-05	74
I-Q1	25	-0.6259	404	0.1123	-0.4144	4.95E-05	1.66E-04	20
	50	-0.6235	462	0.1077	-0.3981	4.33E-05	1.39E-04	30
	100	-0.6219	459	0.1192	-0.4055	4.36E-05	1.60E-04	30
I-Q2	25	-0.6609	504	0.1408	-0.4495	3.97E-05	1.77E-04	36
	50	-0.6282	433	0.1190	-0.4472	4.62E-05	1.63E-04	26
	100	-0.6296	525	0.0923	-0.4291	3.81E-05	9.75E-05	39
I-OPV1	25	-0.6363	359	0.1130	-0.5392	5.57E-05	1.73E-04	10
	50	-0.6351	370	0.1600	-0.4814	5.41E-05	2.82E-04	13
	100	-0.6322	447	0.1076	-0.4667	4.47E-05	1.36E-04	28
I-OPV2	25	-0.6413	315	0.0997	-0.4262	6.36E-05	1.80E-04	41
	50	-0.6201	654	0.0908	-0.4206	3.06E-05	7.70E-05	51
	100	-0.6223	1139	0.0589	-0.4469	1.76E-05	2.59E-05	72
I-OPV3	25	-0.6496	446	0.0942	-0.4910	4.49E-05	1.14E-04	28
	50	-0.6497	444	0.1426	-0.5210	4.51E-05	1.92E-04	27
	100	-0.6346	397	0.1116	-0.4589	5.04E-05	1.62E-04	19

V.4 Evaluación del efecto de la variación del tiempo de inmersión sin agitación en el sistema

Con el fin de observar la forma de acción de estos compuestos con respecto del tiempo que permanecen en contacto con el electrodo de trabajo y la solución corrosiva, se realizaron experimentos en los que se dejó el electrodo sumergido en las soluciones, sin y con aditivos, durante tiempos de 10 min (mostrado en la figura V.4), 3, 24 y 48 hrs. En estos experimentos, se utilizó la concentración de 100 ppm que fue la que presentó mayores cambios en las corrientes anódicas y catódicas, respecto al blanco.

De la misma forma que antes, se presenta el diagrama de flujo con los pasos seguidos para este proceso.

Diagrama de flujo para la evaluación de los compuestos sin agitación

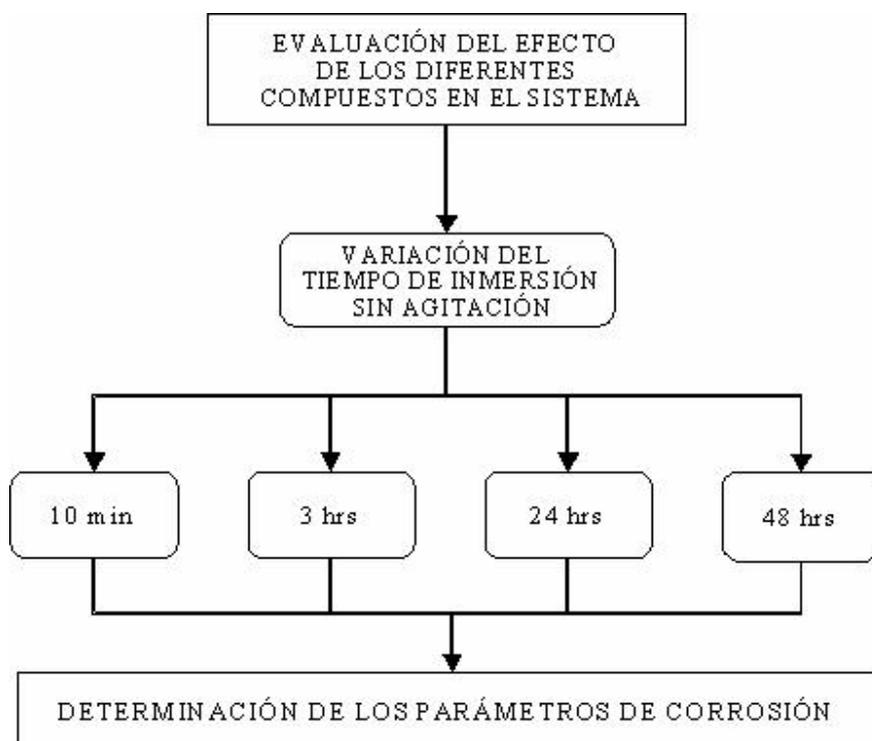


Figura V.7 evaluación de los diferentes compuestos orgánicos en presencia de los tiempos de inmersión sin agitación.

Las figuras V.8, V.9. y V.10, presentan las respuestas obtenidas con el sistema y los diferentes compuestos evaluados a los tiempos de inmersión considerados. Dichas figuras proporcionan un criterio de selección de los compuestos que presenten mejores características de inhibición a la corrosión.

La figura V.8 muestra el comportamiento del electrodo en la solución NACE TM0177 y en presencia de los diferentes compuestos con 3hrs de inmersión del electrodo. En ella se observa que los compuestos que presentan una disminución en las corrientes de corrosión, son I-BI2, I-DA, I-OPV2 y el I-OPV3. Cabe mencionar que los demás compuestos también presentan una disminución en las corrientes anódicas y catódicas; sin embargo, el efecto es más visible en los compuestos antes mencionados.

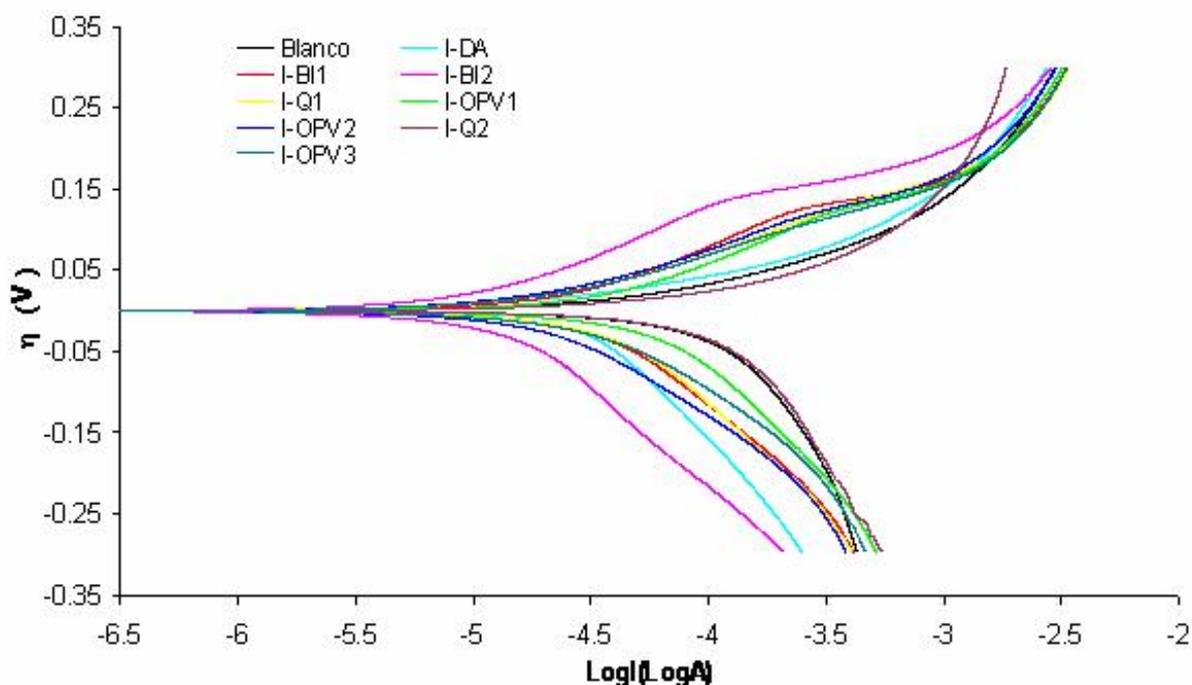


Figura V.8 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 3hrs. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s⁻¹.

En la figura V.9 se muestra el comportamiento del electrodo en presencia de la solución y los diferentes compuestos una vez que han pasado 24hrs de inmersión. Para las curvas en la parte anódica, los compuestos I-DA, I-BI1, I-Q1 y I-OPV1, presentan un comportamiento muy parecido entre ellas. Además, se presenta un cambio en la velocidad de oxidación a partir de 0.15 V, lo que podría estar relacionado con la interacción del compuesto y los productos de corrosión.

Hacia la parte catódica los compuestos I-OPV1 y I-Q2 tuvieron una disminución considerable de las velocidades de reducción para 24hrs de inmersión; los compuestos I-BI1, I-BI2, I-Q1 y el I-OPV2 se mantuvieron constantes y el compuesto I-DA presenta un cambio en el comportamiento indicando un posible proceso de difusión.

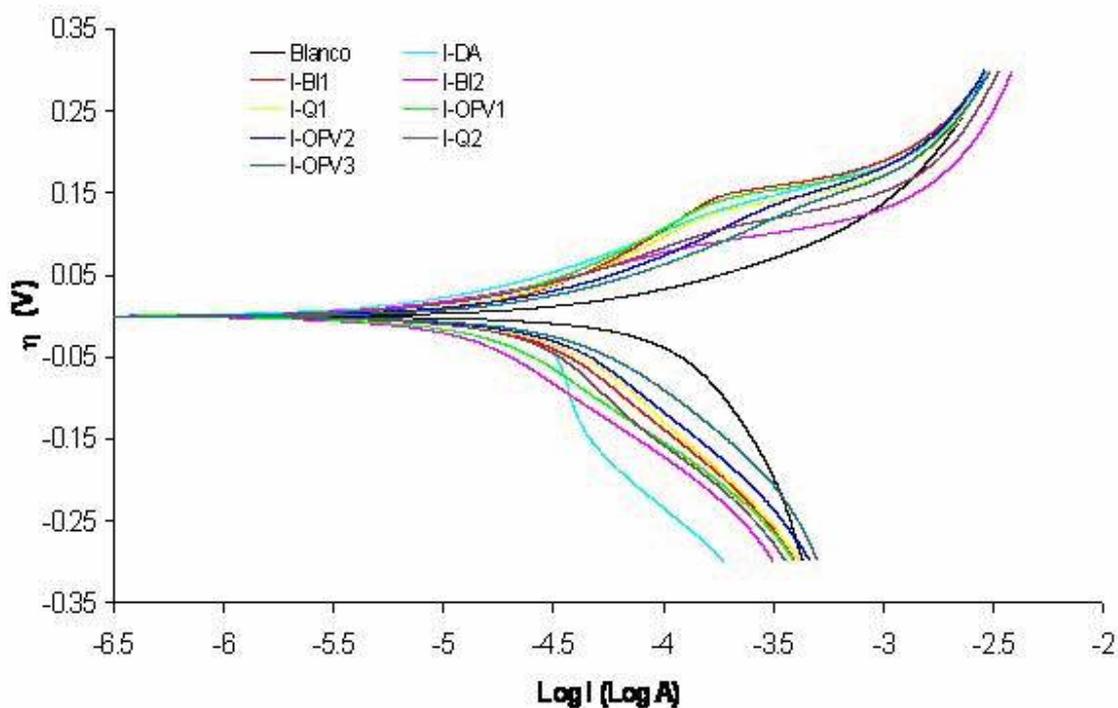


Figura V.9 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 24hrs. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1} .

La figura V.10 se muestra el comportamiento del electrodo en presencia de los diferentes compuestos a 48hrs de inmersión. Hacia potenciales anódicos, se observa que los compuestos que presentan mayor disminución en las corrientes de oxidación, son el I-OPV2 y el I-BI2; sin embargo, a partir de sobrepotenciales mayores a 0.08 y 0.15 V, aparece la activación de la reacción de oxidación, de tal forma que, hacia los 250 mV de sobrepotencial, las corrientes anódicas son mayores que las del blanco. Lo mismo sucede para los demás compuestos, excepto para el I-DA y I-Q1, ya que estos compuestos presentan un comportamiento similar al blanco pero con valores más bajos de corrientes de oxidación.

Hacia la parte catódica se observa que la mayoría de los compuestos provoca un comportamiento diferente del sistema, con excepción de los compuestos I-DA y I-OPV3, los cuales sí muestran una disminución significativa de las corrientes de reducción. No obstante, dichos compuestos presentan mayores valores de corriente de oxidación que los otros.

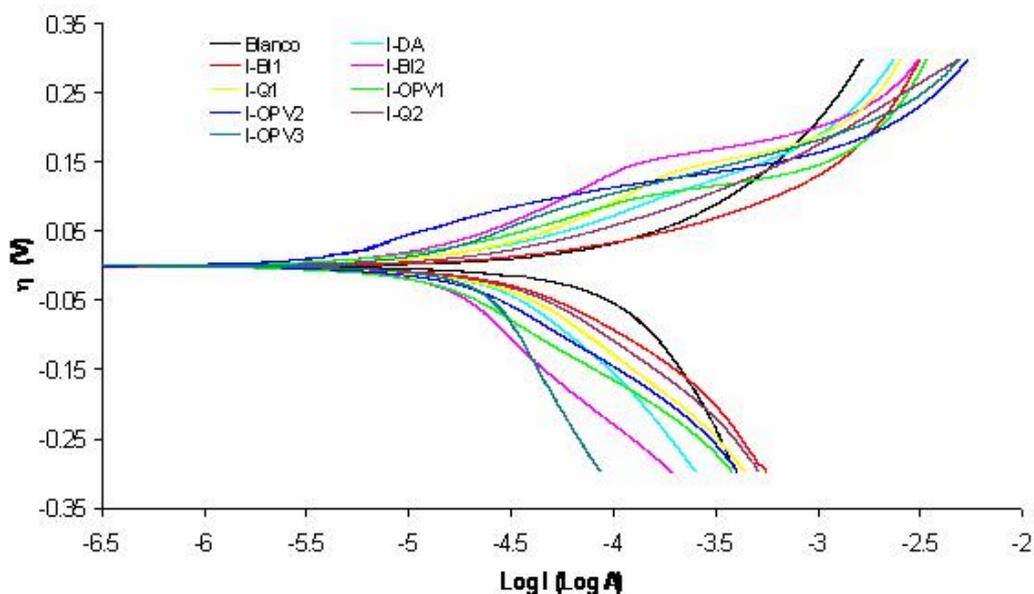


Figura V.10 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 48hrs. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1} .

Por otro lado, se hace necesario realizar este mismo análisis en los experimentos a diferentes tiempos de inmersión, con el fin de determinar el efecto que tiene el tiempo inmersión sobre la corriente de corrosión y en consecuencia sobre la velocidad de corrosión.

V.5 Determinación de los parámetros de corrosión sin agitación para diferentes tiempos de inmersión

La tabla V.2 muestra los parámetros de corrosión obtenidos para los tiempos de inmersión del electrodo de 10 min., 3, 24 y 48 hrs. Al realizar el análisis de los parámetros de corrosión, se observa que los valores del potencial de corrosión de los compuestos, comparados con el blanco, no muestran una gran diferencia; con excepción del I-OPV3 a 48 hrs., el cual muestra un potencial más anódico que el blanco por más de 50 mV.

Por otro lado, la resistencia de polarización en presencia de los diferentes compuestos presenta, en general un aumento con respecto del tiempo de inmersión, siendo más evidente este aumento para los compuestos I-DA, I-Q1, I-OPV1, I-OPV3 y el I-BI2; este último es el que presenta los valores más altos de R_p .

Las pendientes de Tafel en la parte anódica, muestran mucha similitud entre ellos. Por otro lado, las pendientes catódicas presentan cambios significativos respecto al tiempo de inmersión, lo cual puede deberse al cambio de concentración de los compuestos en la superficie conforme aumenta el tiempo de contacto de los mismos. En el caso de la corriente de corrosión calculada con la R_p , se tiene que todos los compuestos provocan una disminución de la corriente de corrosión respecto al blanco, siendo el I-BI2 el que muestra la mayor disminución en corriente de corrosión. Por otro lado, cuando se calcula la corriente de corrosión tomando en cuenta las pendientes de Tafel se tiene que los compuestos I-DA, I-BI2 e I-OPV2 muestran mayor grado de inhibición ya que las corrientes de corrosión disminuyen más que los demás compuestos respecto al blanco.

Ahora, si se observa el porcentaje de eficiencia, observamos que el compuesto I-BI2, es el único que tienen arriba del 80 %, de eficiencia y sólo a tiempos mayores de 10 minutos, así como también el compuesto I-OPV1 a tiempos superiores a 24 hrs. presenta una eficiencia superior a 80 %.

De acuerdo con los resultados anteriores, tanto de concentraciones como de tiempos de inmersión, se observó que los compuestos que presentan mejores características de inhibición a la corrosión son: I-DA, I-BI2, I-OPV2 y I-OPV3. Sin embargo, los estudios anteriores pueden verse modificados en presencia de agitación al sistema. Por lo que se decidió realizar experimentos en presencia de los diferentes compuestos y agitando el sistema.

Tabla V.2 Valores de los diferentes compuestos a tiempos de inmersión de 3, 24 y 48hrs, de los siguientes parámetros: E_{corr} , R_p , ba , bc , i_{corr} y % E.

Compuesto	Tiempos de inmersión	E_{corr} (V)	R_p Ω/cm^2	ba V / Dec	bc V / Dec	$i_{corr}^{R_p}$ (A)	i_{corr} (A)	% E
Blanco	0	-0.6506	323	0.1572	-0.5061	6.20E-05	3.07E-04	0
I-DA	10min	-0.6181	543	0.1219	-0.5014	3.68E-05	8.19E-05	41
	3	-0.6277	822	0.0774	-0.319	2.43E-05	5.41E-05	61
	24	-0.6274	969	0.1052	-0.2405	2.06E-05	8.39E-05	67
	48	-0.6339	1090	0.1208	-0.3163	1.83E-05	7.79E-05	70
I-BI1	10min	-0.6270	444	0.1092	-0.4628	4.51E-05	6.36E-04	27
	3	-0.6549	853	0.1237	-0.1495	2.35E-05	3.65E-04	62
	24	-0.6625	1100	0.1641	-0.2196	1.82E-05	2.57E-04	71
	48	-0.6613	860	0.1162	-0.3349	2.33E-05	9.00E-05	62
I-BI2	10min	-0.6314	1235	0.1456	-0.3355	1.62E-05	1.51E-04	74
	3	-0.6232	2152	0.1251	-0.1687	9.29E-06	9.78E-05	85
	24	-0.6424	2050	0.0673	-0.1143	9.76E-06	3.47E-05	84
	48	-0.6169	2088	0.1374	-0.2020	9.58E-06	8.95E-05	85

I-Q1	10min	-0.6219	459	0.1192	-0.4055	4.36E-05	7.44E-04	30
	3	-0.6480	806	0.0977	-0.1198	2.48E-05	2.86E-04	60
	24	-0.6433	1026	0.1318	-0.1467	1.95E-05	5.50E-04	69
	48	-0.6494	1051	0.1369	-0.1905	1.90E-05	2.01E-04	69
I-Q2	10min	-0.6296	525	0.0923	-0.4291	3.81E-05	2.38E-04	39
	3	-0.6375	311	0.1216	-0.4697	6.44E-05	2.30E-04	-4
	24	-0.6328	1132	0.0984	-0.2178	1.77E-05	6.89E-05	72
	48	-0.6584	952	0.1172	-0.2372	2.10E-05	1.06E-04	66
I-OPV1	10min	-0.6322	447	0.1076	-0.4667	4.47E-05	1.30E-03	28
	3	-0.6519	516	0.1201	-0.1418	3.88E-05	6.62E-04	37
	24	-0.6667	1673	0.1234	-0.1703	1.20E-05	1.16E-04	81
	48	-0.6348	1936	0.0853	-0.1647	1.03E-05	3.97E-05	83
I-OPV2	10min	-0.6223	1139	0.0589	-0.4469	1.76E-05	8.85E-05	72
	3	-0.6555	1279	0.0928	-0.1556	1.56E-05	7.82E-05	75
	24	-0.6580	895	0.1091	-0.1188	2.23E-05	6.49E-04	64
	48	-0.6445	1488	0.0965	-0.2050	1.34E-05	5.33E-05	78
I-OPV3	10min	-0.6346	397	0.1116	-0.4589	5.04E-05	1.77E-04	19
	3	-0.6555	897	0.0877	-0.1271	2.23E-05	1.32E-04	64
	24	-0.6703	776	0.105	-0.1277	2.58E-05	3.31E-04	58
	48	-0.5792	1346	0.1093	-0.502	1.49E-05	4.51E-05	76

En términos generales, se observa que los compuestos que provocan una mayor disminución de la corriente de oxidación en el sistema, son el I-DA, I-BI2 y el I-OPV2. Sin embargo, con estos resultados no se puede establecer si la protección que ofrecen al metal es estable, por lo que se decidió realizar un estudio agregando agitación al sistema en presencia de los compuestos que presentaron mayor disminución de las corrientes de corrosión. Dichos compuestos son el I-DA, I-BI2, I-OPV2 y I-OPV3.

V.6 Evaluación de la presencia de agitación en el sistema con los compuestos seleccionados

El diagrama de flujo que representa esta parte de la experimentación es el siguiente:

Diagrama de flujo para la evaluación de los compuestos con agitación

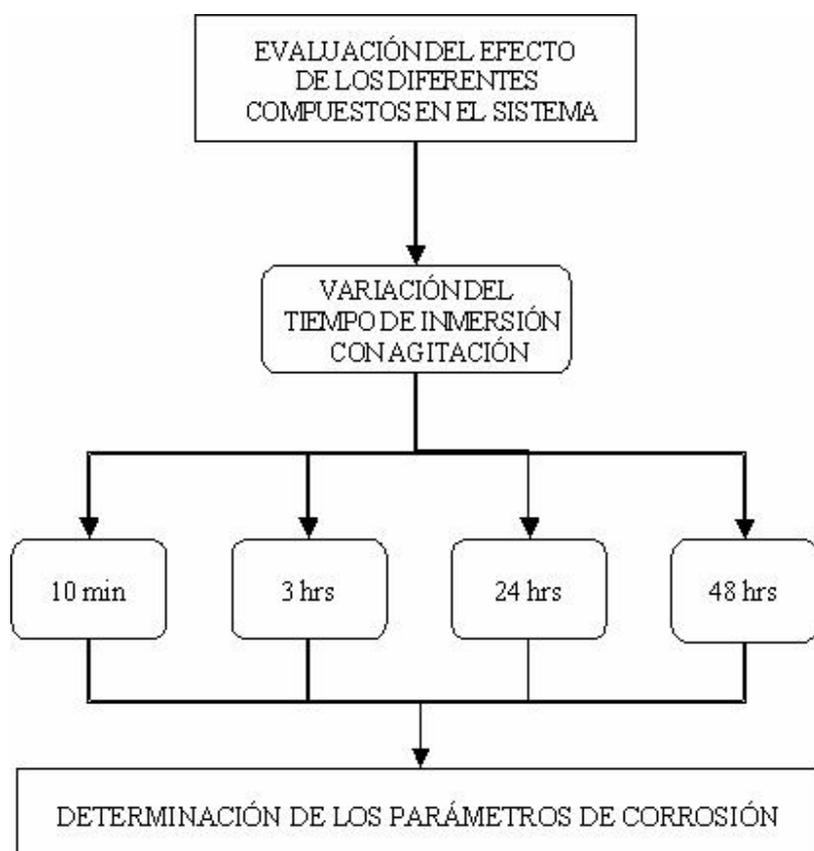
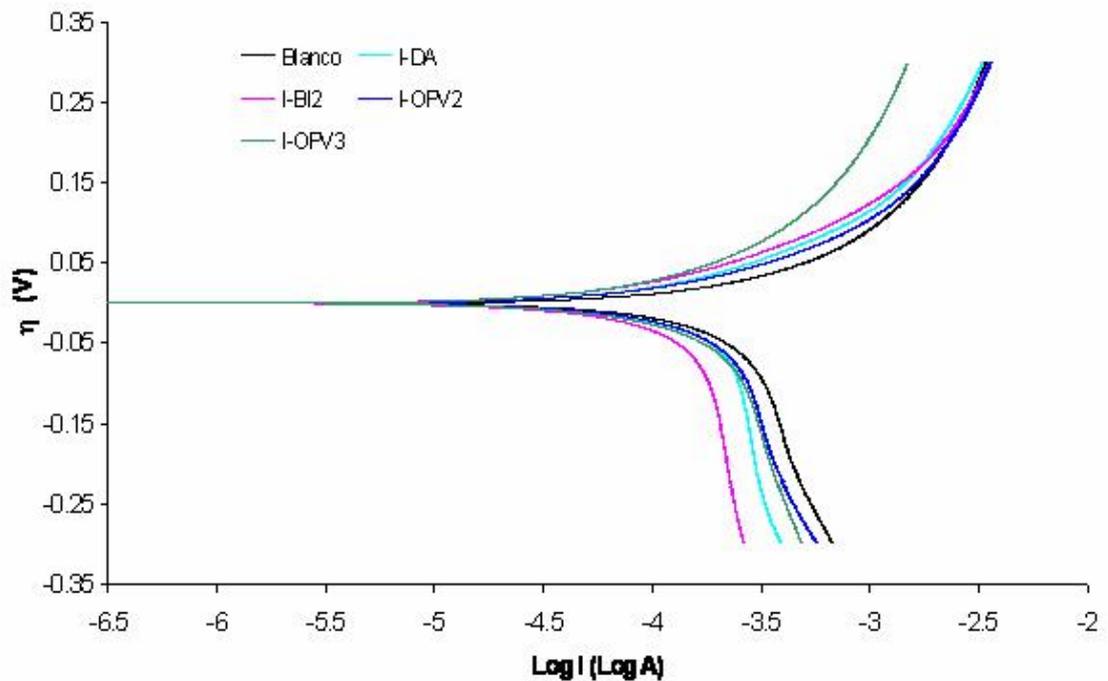


Figura V.11 evaluación de los diferentes compuestos orgánicos en presencia de los tiempos de inmersión con agitación.

En la figura V.12 se observa que en la parte anódica los compuestos I-DA, I-BI2, I-OPV2 tienen un comportamiento similar y con ello sus velocidades de corrosión también son similares. No obstante, el compuesto I-OPV3 es el que presenta menores valores de corrientes respecto al blanco, Hacia la parte

catódica, todos los compuestos presentan una disminución de las corrientes de reducción respecto al blanco, sin embargo, los compuestos I-DA e I-BI2 son los que mayor disminución presentan respecto al blanco.

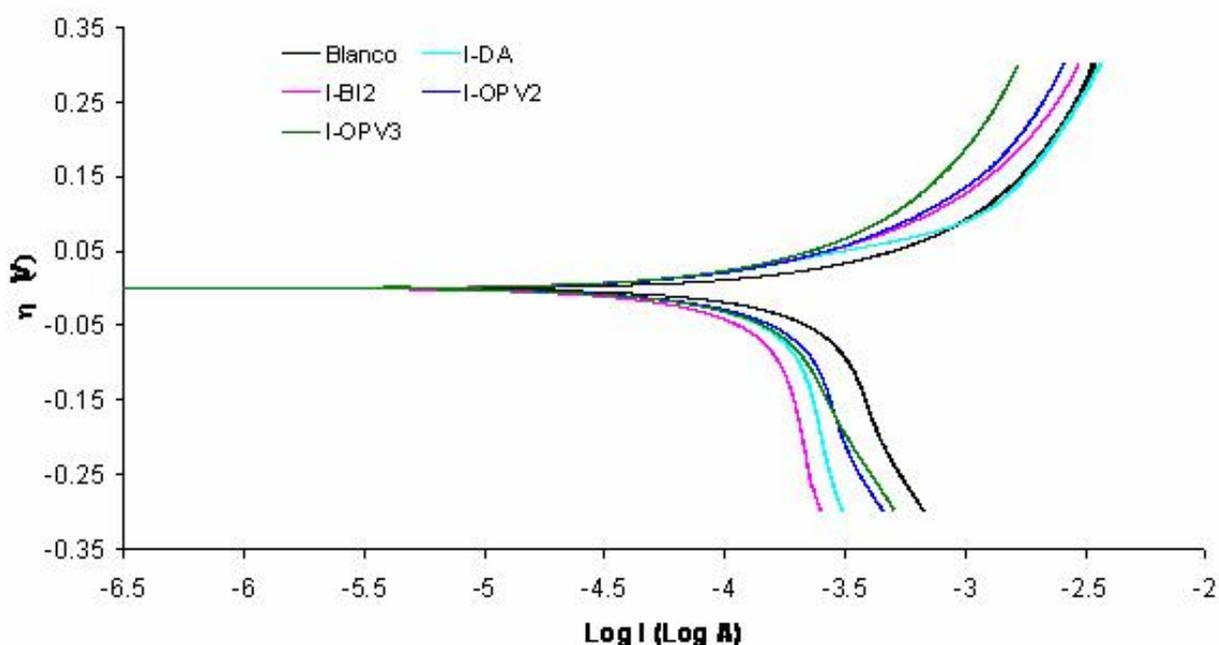
El comportamiento de las curvas anódicas y catódicas se atribuye a que la agitación está eliminando algunos de los productos que se forman en la superficie del electrodo de trabajo, los cuales son solubles en el medio corrosivo.



Es importante notar que el comportamiento de las curvas de polarización se muestra muy similar, cuando se tienen procesos difusivos en el sistema; sin embargo, también puede ser atribuido a la pasivación de la superficie debida a la formación de una película protectora que impide que se lleve a cabo la transferencia de carga

Figura V.12 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 10min. a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1} .

En la figura V.13 se muestra el comportamiento del electrodo de acero al carbono en presencia de los diferentes compuestos a 3hrs de inmersión, con una velocidad de agitación de 1000rpm. Hacia la parte anódica se observa que los compuestos I-BI2 e I-OPV2 presentan menores valores de corriente de oxidación respecto al blanco, mientras que el I-OPV3 se mantiene constante respecto al tiempo de 10min de inmersión (figura V.8). El compuesto I-DA muestra un ligero aumento de las corrientes de oxidación, sin embargo, no presenta grandes cambios respecto al blanco y al tiempo de 10 min. de inmersión.



Hacia la parte catódica se observa una disminución de las corrientes de reducción, siendo el compuesto I-BI2 el que presenta los menores valores de corriente catódica. Esto podría indicar que los compuestos orgánicos están actuando sobre los productos de la oxidación del metal, provocando la formación de una película protectora sobre la superficie del mismo. Además, como se mencionó anteriormente.

Figura V.13 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 3hrs. a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1} .

En la figura V.14 se muestra el comportamiento del electrodo en presencia de los diferentes compuestos a 24hrs de inmersión, con una velocidad de agitación de 1000rpm. Hacia la parte anódica se observa que el compuesto I-OPV3, que antes presentaba los menores valores de corrientes de oxidación, ahora muestra un aumento de las mismas, llegando a ser comparables a las del blanco. También, los compuestos I-DA, I-BI2 e I-OPV2 muestran una disminución en las corrientes de oxidación respecto a la figura IV.10 de 3 hrs. de inmersión, siendo el I-BI2 el que presenta los menores valores de corrientes de oxidación.

Hacia la parte catódica todos los compuestos muestran una disminución en las velocidades de reducción, indicando que es la reacción catódica la que se ve más afectada por la presencia de los compuestos durante 24 hrs. de inmersión del electrodo. Este comportamiento puede indicar que los compuestos están actuando sobre los productos de corrosión (como ya se había mencionado) y la película protectora se vuelve cada vez más homogénea, excepto para el I-OPV3 que aumenta sus velocidades de oxidación con el tiempo.

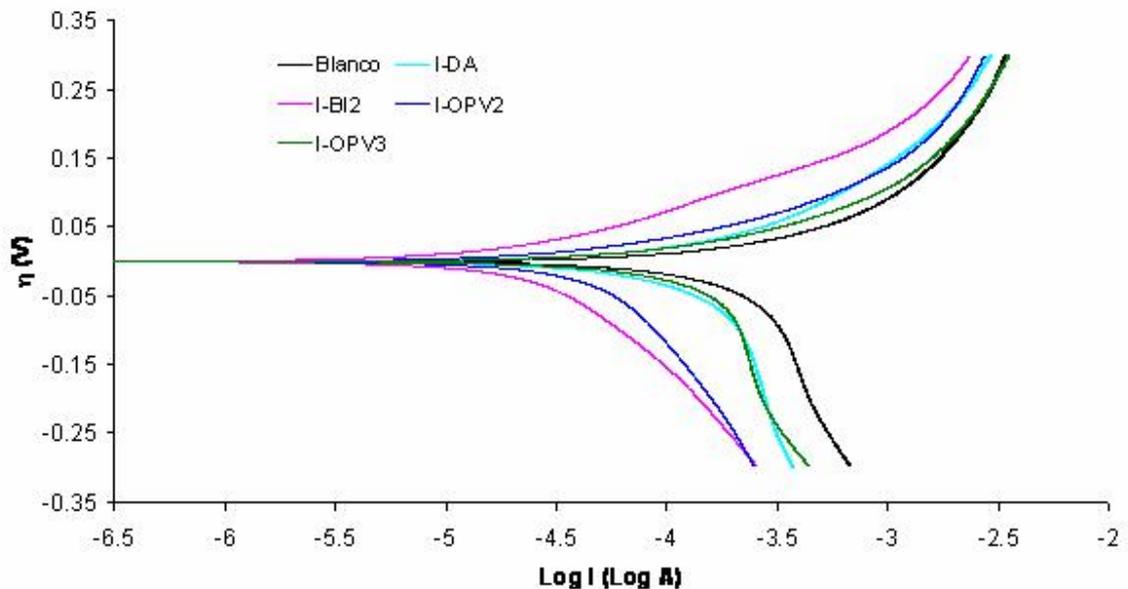


Figura V.14 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 24hrs. a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1} .

En la figura V.15 se muestra el comportamiento del electrodo en presencia de los diferentes compuestos a 48hrs de inmersión, con una velocidad de agitación de 1000rpm. Si se observa el desarrollo de los compuestos I-DA, I-BI2 e I-OPV2 hacia la parte anódica, al ir incrementando el tiempo de inmersión, las corrientes de oxidación disminuyen; mientras que el compuesto I-OPV3 mantiene su comportamiento muy similar en los dos primeros tiempos (figuras V.8 y V.9), Por otro lado, se observó un aumento de las corrientes de oxidación para todos los compuestos, lo cual podría estar relacionado con la solubilidad de los productos de corrosión o con la entrada de oxígeno al sistema, lo cual no estaba siendo controlado.

Ahora, si se observa la parte catódica, todos los compuestos muestran una disminución de las velocidades de reducción conforme aumenta el tiempo de inmersión, siendo el compuesto I-OPV3 el que presenta menos cambios y el compuesto I-OPV2 el que presenta la mayor disminución de corrientes catódicas respecto al tiempo. Indicando que este compuesto provoca la mayor disminución en la velocidad de corrosión.

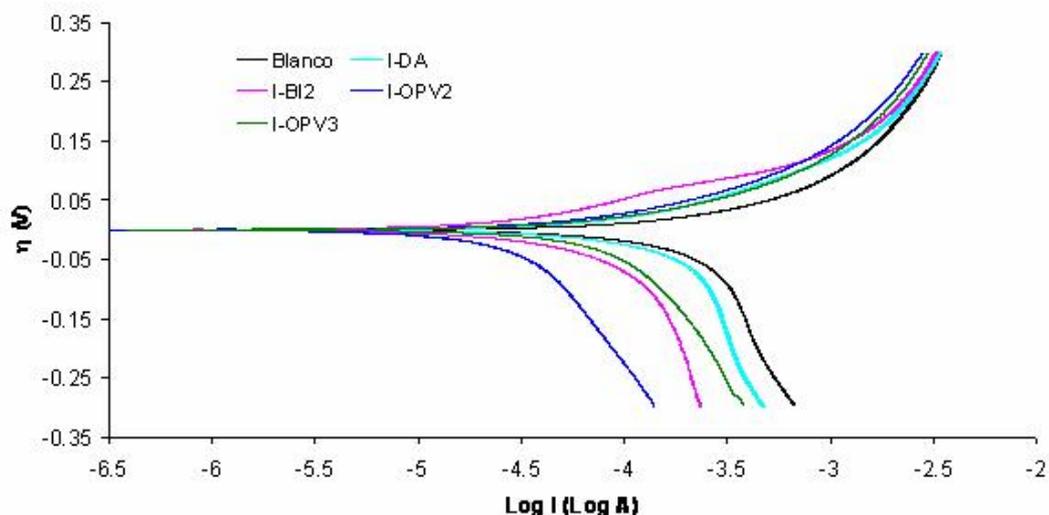


Figura V.15 Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono SAE 1018 sumergido en una solución corrosiva tipo NACE TM 0177, en ausencia y presencia de 100ppm de los diferentes compuestos evaluados, durante un tiempo de inmersión de 48hrs. a 1000rpm. La velocidad de barrido es de 0.1 mV s^{-1} .

V.7 Determinación de los parámetros de corrosión con agitación para los diferentes tiempos de inmersión

De la misma forma que antes, se realizó la determinación de los parámetros de corrosión a partir de las curvas de polarización obtenidas para los cuatro compuestos seleccionados.

En la tabla V.3 se presentan los valores de potencial de corrosión, resistencia de polarización, pendientes de Tafel, corrientes de corrosión y eficiencia, obtenidos para el sistema en presencia de los compuestos I-DA, I-BI2, I-OPV2 y I-OPV3 con agitación y a diferentes tiempos de inmersión. Cabe mencionar que el sistema en presencia de todos los compuestos y a diferentes tiempos mostró comportamiento atribuible a la pasividad de la superficie, con lo que la determinación de los parámetros de corrosión no sería la forma más adecuada de realizar el análisis. Sin embargo, y sólo con fines de comparación, se obtuvieron dichos parámetros.

En la tabla V.3 se observa que los potenciales de corrosión para el sistema con los diferentes compuestos, ahora sí muestran una diferencia considerable respecto al sistema en ausencia de los compuestos. En general esta diferencia es de más de 50 mV; además, los compuestos que no presentan una gran diferencia en el potencial de corrosión muestran un aumento en la resistencia de polarización. Cabe resaltar que el sistema en presencia del compuesto I-BI2 a 24 hrs. de inmersión muestra un comportamiento que indica que en ese tiempo se alcanza la máxima protección al metal y después parece haber una redisolución de la capa protectora del mismo.

Anteriormente se mencionó que los parámetros de corrosión fueron determinados únicamente con el propósito de comparación respecto al sistema sin agitación y es por ello que no se calculó la velocidad de corrosión haciendo uso de las pendientes de Tafel, sino únicamente con la resistencia de polarización.

Como se observa en la tabla V.3, el compuesto que presenta mejores características de inhibición a la corrosión es el I-BI2 ya que las corrientes de corrosión determinadas a través de la Rp son menores que el sistema blanco. Las eficiencias presentadas por el compuesto pueden considerarse dentro de las mejores que se pueden conseguir en laboratorio con un compuesto que puede ser utilizado como precursor de un inhibidor de corrosión.

Tabla V.3 Valores de los diferentes compuestos a tiempos de agitación de 10 min., 3, 24 y 48hrs, con los siguientes parámetros: E_{corr} , Rp, ba, bc, i_{corr} y % E.

Compuesto	Agitación 1000rpm	E_{corr} (V)	Rp Ω/cm^2	ba V / Dec	bc V / Dec	i_{corr}^{TP} (A)	% E
Blanco	0	-0.6320	192	0.1442	-0.7838	1.04E-04	0
I-DA	10min	-0.5734	236	0.1789	-1.3649	8.48E-05	19
	3	-0.5493	236	0.1232	-1.3612	8.46E-05	19
	24	-0.5696	336	0.1856	-1.0096	5.95E-05	43
	48	-0.5818	248	0.1763	-0.9238	8.05E-05	23
I-BI2	10min.	-0.5202	316	0.1563	-1.4327	6.34E-05	39
	3	-0.5354	372	0.1650	-1.3752	5.37E-05	49
	24	-0.6339	1090	0.1246	-0.3163	1.83E-05	82
	48	-0.5415	633	0.1346	-0.6751	3.16E-05	70
I-OPV2	10min.	-0.5959	226	0.1566	-0.7837	8.84E-05	15
	3	-0.5801	276	0.1848	-0.947	7.24E-05	31
	24	-0.6203	421	0.0932	-0.4244	4.75E-05	54
	48	-0.6224	306	0.0599	-0.4482	6.54E-05	37
I-OPV3	10min	-0.6119	264	0.2803	-0.8487	7.56E-05	28
	3	-0.6096	299	0.1900	-0.5824	6.68E-05	36
	24	-0.5823	267	0.1390	-1.0318	7.49E-05	28
	48	-0.6348	398	0.1203	-0.5171	5.03E-05	52

Los cuatro compuestos seleccionados tienen características químicas especiales que podrían estar influyendo en su eficiencia como inhibidores de corrosión. A este respecto, se puede mencionar que para el compuesto diamino **I-DA**, el modo de coordinación hacia los átomos metálicos podría ser a través del par de electrones libres de cada átomo de nitrógeno. Sin embargo, debido a que la basicidad en este tipo de compuesto es superior al poder coordinante debe esperarse que exista una competencia con el medio ácido. Esta característica permitiría que se lograra una disminución en las velocidades de reacción de oxidación o reducción y con ello la disminución de la velocidad de corrosión.

Por otra parte los compuestos de tipo imidazol (**I-BI1** e **I-BI2**) presentan dos sitios posibles de coordinación a los centros metálicos, un tipo de coordinación es a partir de los electrones libres de los heteroátomos presentes y otro tipo de coordinación se presenta a través del enlace π . No obstante, el imidazol **I-BI2** a diferencia del **I-BI1** posee un enlace C=S que posee una alta afinidad hacia la coordinación con metales por lo que se justifica que su respuesta como inhibidor sea mayor que el esperado para **I-BI1**.

Finalmente, en la familia **I-OPVQ1**, **I-OPVQ2** y **I-OPVQ3**, la presencia de enlaces vinílicos conjugados al enlace de tipo imínico, que forma parte del segmento quinolínico, le confieren una alta coordinación hacia los metales. Además, para **I-OPVQ2** y **I-OPV3** se tienen 2 sitios más de coordinación, a través de los pares electrónicos libres de los oxígenos de los grupos acetatos y de los átomos de cloro. Por lo que es de esperarse que **I-OPVQ2** y **I-OPV3** sean los que presenten las mejores actividades como inhibidores de corrosión.

CONCLUSIONES GENERALES

Con este trabajo se ha logrado establecer una metodología que puede ser útil en el proceso de la evaluación de inhibidores de corrosión utilizando técnicas electroquímicas. Mediante el uso de la técnica de polarización Potenciodinámica fue posible observar que:

- La adición del DMSO en cantidades de 25, 50, 100 y 200 ppm no provoca una gran variación de las corrientes anódicas y catódicas, por lo que puede ser utilizado como solvente.
- El estudio de la concentración y los tiempos de inmersión, permitió conocer las características de los diferentes compuestos y con ello empezar a establecer cuál de ellos es el que presenta mejores respuestas de inhibición a la corrosión.

El análisis de los parámetros de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización, mostró que:

- Los compuestos orgánicos que presentaron los mejores resultados, fueron: I-DA, I-BI2, I-OPV2 y I-OPV3 los cuales podrán ser considerados como precursores para el diseño de inhibidores de corrosión.
- El estudio de los tiempos de inmersión con agitación (1000 rpm), permitió conocer el compuesto que presenta las mejores características de inhibición a la corrosión, el cual fue el inhibidor I-BI2 que presenta una eficiencia mayor al 50% en todas las concentraciones utilizadas y a tiempos de inmersión superiores a 24 hrs.

- La alta coordinación con los metales, que presentan los compuestos, de acuerdo a su estructura química, no es un factor suficiente para que se puedan considerar buenos inhibidores de la corrosión. Lo anterior se confirmó al observar que a pesar de poseer afinidad por el metal y coordinación a través de los pares electrónicos libres, no todos los compuestos tuvieron eficiencias superiores al 50%.

Se observó que la evaluación por técnicas electroquímicas es una herramienta muy poderosa, sin embargo, se hace necesario el uso de otras técnicas de caracterización que confirmen dichos resultados.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL

- 1.- “Electrochemical Study on Carbon Steel corrosion process in alkaline sour medium” R. Cabrera Sierra, E. Sosa M. T. Oropeza I. González *Electrochim Acta* Vol. 47 No. 13,14 2002.
- 2.- “Programa de Mejoramiento Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo”, J. Cruz, R. Martínez, J. Genesca, E. García-Ochoa, Eje central Lazaro Cardenas N0. 152, San Bartolo Atepehuacan, C.P. 07730, México D.F, Departamento de Ingeniería Metalurgica, Facultad Química, UNAM, México D.F.
3. - “A Simple and Fast Method for Comparison of Corrosion Inhibition Powers Between Pairs of Pyridine Derivative Molecules”, M. Lashgan, M.R. Arshadi, Gh. A. Parsafar. *Sci.* 43 (2000), p655, México.
- 4.- “Voltammetric Behaviour of Heterocyclic Systems, Pyridyl-substituted Benzimidazoles, Benzoxazoles and Benzothiazoles”, P. Savarino, G. Viscardi, P. Quagliotto, P. Perracino and E. Barni, departamento di Chimica Generale ed Organica Applicata, Università di Torino, Corso M. D’Azeglio 48. 10125 Torino, Italy, Received May 2, 1997.
- 5.- “Nanocap-Shaped Tin Phthalocyanines Synthesis, Characterization, and Corrosion Inhibition Activity”, Hiram I. Beltrán, Raquel Esquivel, Marcelo Lozada, Marco A. Dominguez-Aguilar, Arturo Sosa-Sanchez, José L. Sosa-Sánchez, *chem.*, rev. 2002 102, 825-826.

- 6.- “Electrochemically Grown passive films on carbon steel (SAE 1018) in alkaline sour médium” E. Sosa R. Cabrera Sierra, M. T. Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, I. González, *Electrochim. Acta* Vol. 48 No. 12, 2003.
- 7.- “Mecanismos de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguadora de ácido acético, cloruros y H₂S” María Aurora Veloz Rodríguez, Tesis Doctoral , UAMI, 2003.
- 8.- “Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms” Método estándar NACE TM0177 National Association of Engineers, NACE, 1996.
- 9.- “Protección y corrosión”, Rafael Martines Espino, Universidad Católica de Perú, CECSA, 1^{ra} Edición, 2004.
- 10.- “Conservación de puentes carreteros” Jesús Flores Sánchez, Tesis de Maestría, UNAM, México, 1997.
- 11.- “Corrosión de materiales metálicos” Flora F. y Dolores G, CRISTAL, 3^{ra} Edición, México 1993.
- 12.- “Teoría y practica de la lucha contra la corrosión” Gonzáles José A, McGraw Hill, 1^{ra} Edición, New York, 1978.
- 13.- “Curso en tecnología y diagnostico de fallas en máquinas”, Humberto Juscamaita Rodríguez, Universidad Nacional de Ingeniería, LOWE, 1^{ra} Edición, México 1999.
- 14.- “Cathodic Protection”, Applegate L.M, University of Central Florida, McGraw Hill, New York, 1960.

- 15.- "Protección catódica", Morgan Joseph. H. Leonard Hill, PRENTICE HALL, Londres, 1998.
- 16.- "Más allá de la herrumbre", Ávila J. y J. Génesca, FCE-SEP-CONACYT, México, 1986.
- 17.- "Protección superficial de los metales", Raúl M. Jhoacc, Alberto Paredes G. y Salvador Mejia G. tercera edición, SITESA, México 1998.
- 18.- "Naturaleza y propiedades de los materiales", Zbigniew D. Jastrzebski, Segunda edición, Iberoamericana, México 2002.
- 19.- "Modernos Inhibidores permiten detener la Corrosión de Armaduras en el Hormigón Armado", Bernardo De la Peña R. Sika. S.A Chile 2001.
- 20.- Received (in Freiburg, Germany) 23rd February 2000, Accepted 17th May 2000 Published on the Web 3rd July 2000.
- 21.- "La corrosión", Alfredo Gómez Contreras, Química II, Segunda Edición, LIMUSA, México 1999.
- 22.- "Guía para la selección del producto", Grupo Cobos, Inhibidores de corrosión.
- 23.- "Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones para oleoductos", Adrián Cortés M. Dora Martínez D. FIME-UANL, México 2003.
- 24.- "Corrosión y tratamiento de superficie", Doctor Francisco Zinda, CASTILLO, 1^{ra} Edición, México 1995.

- 25.-** “Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates”, J.R. Scully, Tercera Edición, SWANSON, New York 2001
- 26.-** “Estándar Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements” ASTM G 102-89

APÉNDICE A

TIPOS DE PROTECCIONES CONTRA LA CORROSIÓN

Existen diversas formas de proteger un metal contra la corrosión, sin embargo, las más utilizadas se describen más adelante.

A.1 Protección catódica

La protección catódica es una técnica de control de la corrosión, que está siendo aplicada cada día con mayor éxito en el mundo entero, principalmente en ductos y tecnología naval.

La protección catódica presenta sus primeros avances, aproximadamente en el año 1824, en que Sir. Humphrey Davy, recomienda la protección del cobre de las embarcaciones, uniéndolo con hierro .

En la práctica se puede aplicar protección catódica en metales como acero, cobre, plomo, latón, y aluminio, contra la corrosión en todos los suelos y, en casi todos los medios acuosos. De igual manera, se puede eliminar el agrietamiento por corrosión bajo tensiones, corrosión inter-granular, picaduras o a taque generalizados.

Como condición fundamental, las estructuras del metal a proteger y del elemento de sacrificio, deben mantenerse en contacto eléctrico e inmerso en un electrolito.

Los principios de la protección catódica pueden ilustrarse mediante un diagrama termodinámico potencial – pH, en el caso del hierro (Fe) (figura III.5.1). De acuerdo con el diagrama, hay un camino para prevenir la corrosión mediante un cambio de potencial.

Aplicando una corriente catódica, el potencial del espécimen de acero se desplazará en la dirección negativa, hacia la zona de inmunidad, en la cual el metal, termodinámicamente, se encuentra estable (no se puede corroer). [22].

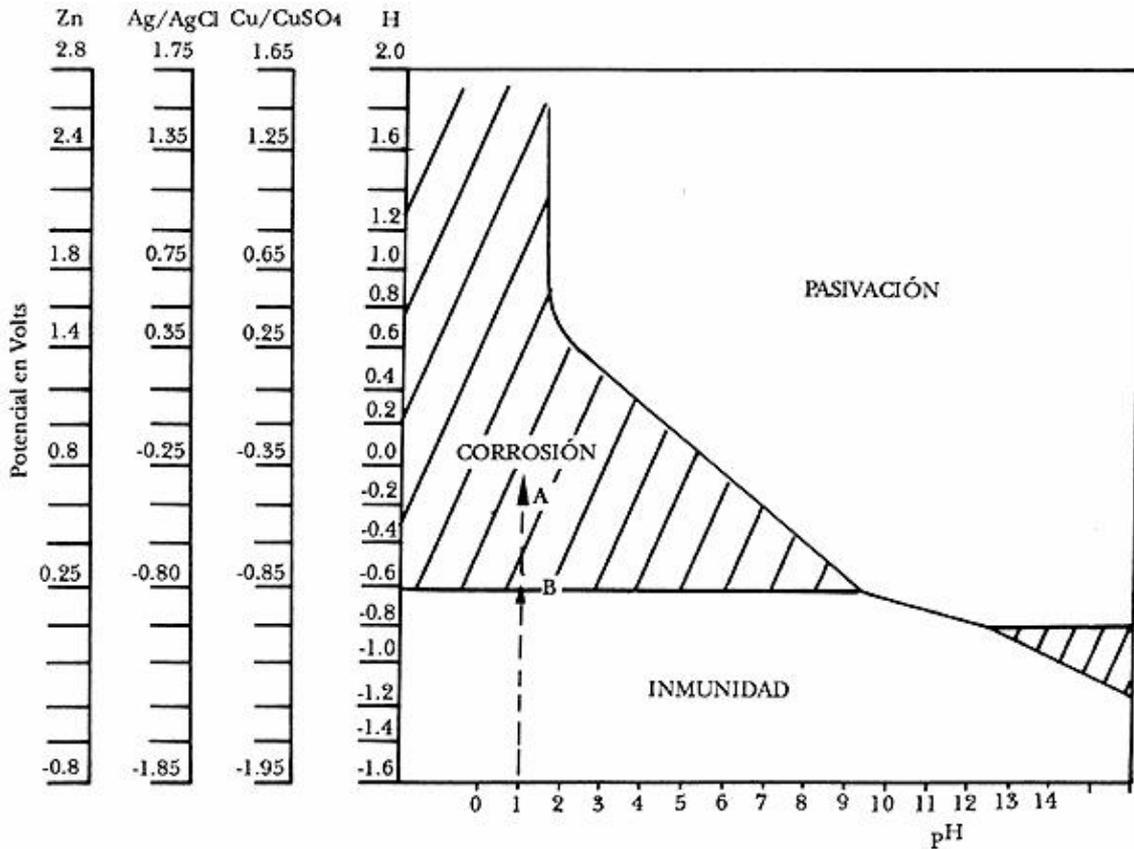


Figura A.1 Diagrama termodinámico potencial (E - pH), en el caso del hierro (Fe).

Para que el metal esté protegido catódicamente, el valor de su potencial de electrodo tiene que quedar por debajo de su potencial de corrosión en la solución mencionada. Su disolución será así prevenida totalmente (protección catódica completa) o al menos disminuirá (protección catódica incompleta). Como consecuencia de la corriente que circule en la celda galvánica formada, en el metal protegido catódicamente tendrá lugar el desprendimiento de hidrógeno o la reducción de oxígeno.

Es importante mencionar que cada metal se comportará de diferente manera cuando se encuentre sumergido en una solución distinta, por lo que los diagramas antes mencionados sólo pueden servir como ayuda, más no deben tomarse como una regla fundamental.

A.2 Protección catódica con corriente impresa.

Desde el punto de vista de la termodinámica, la protección catódica se basa en la existencia de un potencial y de una zona de inmunidad, en el correspondiente diagrama de estabilidad termodinámica o diagrama potencial - pH, más conocido como diagrama de Pourbaix (figura III.1).

Si se considera este diagrama para el caso del hierro (figura III.1) se puede observar en él que están perfectamente delimitadas las zonas de corrosión, inmunidad y pasividad. Para poder pasar el hierro a la zona de inmunidad hay que rebajar su potencial a un valor de -0.62 V con respecto al electrodo de referencia de hidrógeno, que equivale a -0.80 V con respecto al Ag/AgCl. Esta será, pues, otra definición de la protección catódica: es la densidad de corriente que será necesario aplicar para conseguir bajar el potencial de la estructura a proteger al valor señalado (-0.80 V). Éste será un dato de gran valor ya que influirá directamente en la economía del sistema [23].

Ahora bien, cada metal necesitará una cantidad de corriente característica del material, debido a que presenta una resistencia a la polarización y gracias a ello se han dedicado muchos esfuerzos por encontrar la relación que existe entre los parámetros de potencial y corriente para diversos materiales metálicos.

A.3 Protección catódica a través de un ánodo de sacrificio

Retornando, a la protección para estructuras a proteger, este tipo de protección consigue modificar el potencial de éstas respecto al medio, y situarlas en la zona de inmunidad, eliminando las reacciones de corrosión, y por tanto, protegiéndolas catódicamente (se protege al cátodo de la celda).

Características de un ánodo de sacrificio

- 1.- Debe tener un potencial de disolución lo suficientemente negativo, para polarizar la estructura de acero (metal que normalmente se protege) a -0.8 V. Sin embargo, el potencial no debe de ser excesivamente negativo, ya que eso motivaría un gasto superior, con un innecesario paso de corriente. El potencial práctico de disolución puede estar comprendido entre -0.95 a -1.7 V;
- 2.- Corriente suficientemente elevada, por unidad de peso de material consumido;
- 3.- Buen comportamiento de polarización anódica a través del tiempo;
- 4.- Bajo costo

A.4 Protección pasiva

Se entiende por protección pasiva la que implica una separación eléctrica entre ánodos y cátodos de las celdas de corrosión. En este sentido, los sistemas más empleados se basan en el aislamiento de los elementos constructivos a proteger mediante materiales dieléctricos, evitándoles entrar en contacto con el medio conductor (agua, suelo, aire húmedo).

Este método, constituye el más empleado para la salvaguarda de materiales en cualquier medio, siendo prácticamente el único utilizado para evitar la corrosión ambiental. Las pinturas, los recubrimientos plásticos, encintados, etc, son parte de estos innumerables sistemas de protección pasiva.

Cabe mencionar que este tipo de protección no ha resultado del todo eficaz debido a que los aislantes aplicados llegan a tener defectos que posteriormente dan lugar a un incremento en la velocidad de corrosión del material [24].

A.5 Protección activa

Dado que los procesos de corrosión constituyen procesos de intercambio de electrones, se pueden construir sistemas de protección basados en aportar corrientes de protección capaces de eliminar la corrosión. La generación de una corriente a través de los elementos a proteger, para obtener la rápida formación de una capa pasivante protectora, corresponde a una protección anódica (se protege al ánodo de la celda). Esta técnica está indicada sólo para determinados materiales y ambientes, por ejemplo para proteger a aceros inoxidables en medios ácidos, o al acero al carbono en sulfúrico concentrado.

APÉNDICE B

DIAGRAMAS DE EVANS

Los resultados de las curvas de polarización provenientes de las técnicas electroquímicas a corriente directa (DC), se presenta como E en función del log I (diagrama de Evans, figura 1), de esta manera se puede obtener parámetros de corrosión, tales como la corriente de corrosión (i_{corr}) y las pendientes de Tafel, b_a y b_c [25].

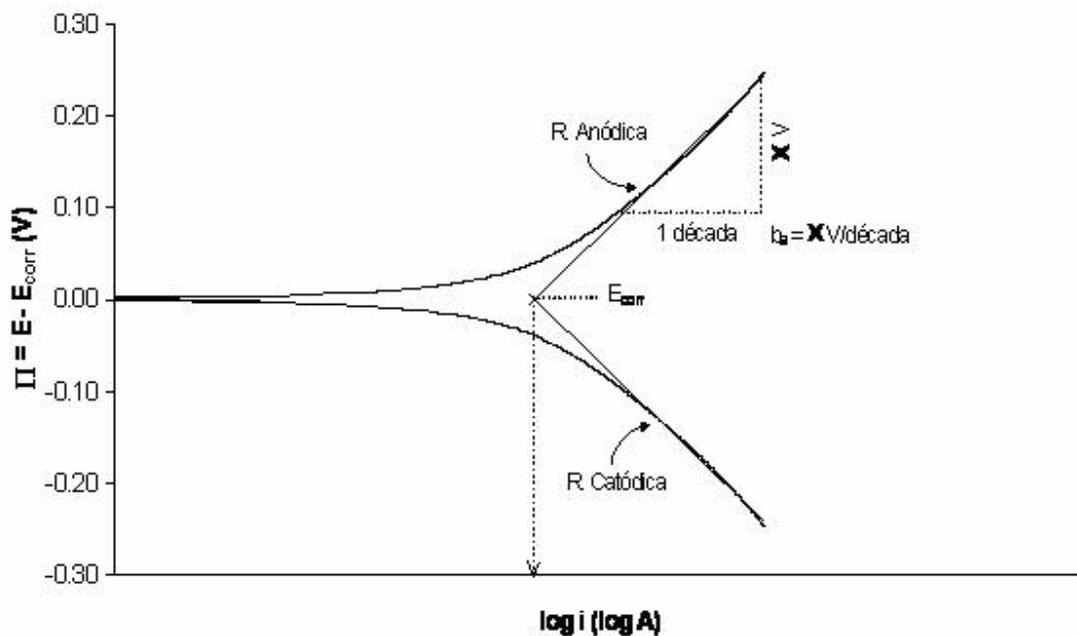


Figura B.1 Metodología para obtener las pendientes de Tafel, el potencial de corrosión y la corriente de corrosión, gráficamente.

Estos diagramas nos proporcionan información del proceso de corrosión a través de dos aproximaciones:

B.1 Aproximación a Bajo Campo

Para valores bajos de sobrepotencial η ($\eta < 0.05$ Volt), donde la ecuación de Butler-Volmer se puede simplificar como:

$$i = i_0 \frac{\eta n F}{RT} \quad (B.1)$$

Despejando η :

$$\eta = \frac{i R T}{i_0 n F} \quad (B.2)$$

B.2 Aproximación a Bajo Campo

Esta aproximación se aplica cuando $\eta > 0.100$ volts y cumple con la ley de Tafel:

$$\eta = a \pm b \log i$$

Donde:

a Pendiente de Tafel anódica (V / Dec)

b Pendiente de Tafel catódica (V / Dec)

log i Logaritmo de la corriente (A)

B.3 Curvas de Polarización

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial de electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

B.3.1 Curvas de polarización anódica.

Formas posibles que puede tomar una curva de polarización anódica

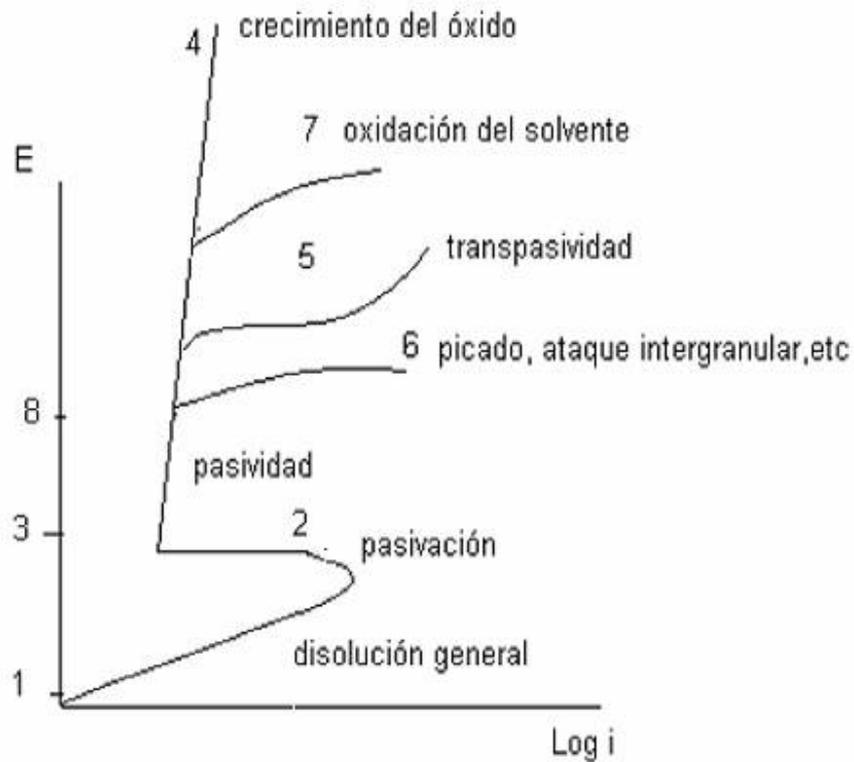


Figura B.2 Curva de polarización anódica, comportamiento de las curvas según el mecanismo de corrosión.

En la **zona 1-2** se dice que el metal se disuelve en forma activa.

En la **zona 2-3** aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4.

Curva 5:

Cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de la corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.

Curva 6:

Por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones "agresivos" cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc. (El picado crea problemas muy serios).

Curva 7:

Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión. Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible [25].

B.4 Pasividad

La pasividad de un metal o una aleación representa la resistencia a la corrosión, dentro de un sistema electroquímico. La pasividad es el producto de la formación de una capa sumamente protectora, pero muy delgada e invisible, en la superficie de un metal o aleación, lo que hace que su potencial de solución sea más notable, el espesor de dicha capa puede variar entre límites amplios de 10 Å hasta 100 Å y algunas veces más.

El crecimiento del espesor de estas capas se puede lograr al aplicar una corriente anódica en la muestra del metal en medios ambientes oxidantes adecuados. Este proceso entraña la polarización anódica, que se puede lograr al aplicar una corriente anódica externa utilizando la técnica potencioestática o galvanostática. La zona inicial de la curva representa la disolución anódica del metal con un aumento relativamente pequeño en el potencial, cuando la corriente alcanza un cierto valor, conocido como densidad de corriente crítica I_{crit} , el potencial salta en forma repentina a un valor positivo elevado.

Esto corresponde al estado de pasividad del metal, que lleva consigo la formación de una capa oxidada protectora en la superficie, sin embargo, el límite de potencial desde el punto B al punto D no se puede medir fácilmente mediante el método galvanostático, pero se puede lograr mediante la polarización potencioestática, durante la cual se aplica un potencial prefijado a la muestra del metal con lo que se produce el flujo de la corriente correspondiente [14]. Una vez que se alcanza el potencial E_p , la densidad de corriente alcanza su punto máximo, se produce la pasivación, y el flujo de corriente disminuye en forma repentina a un valor muy bajo, representado por la corriente I_p [26].

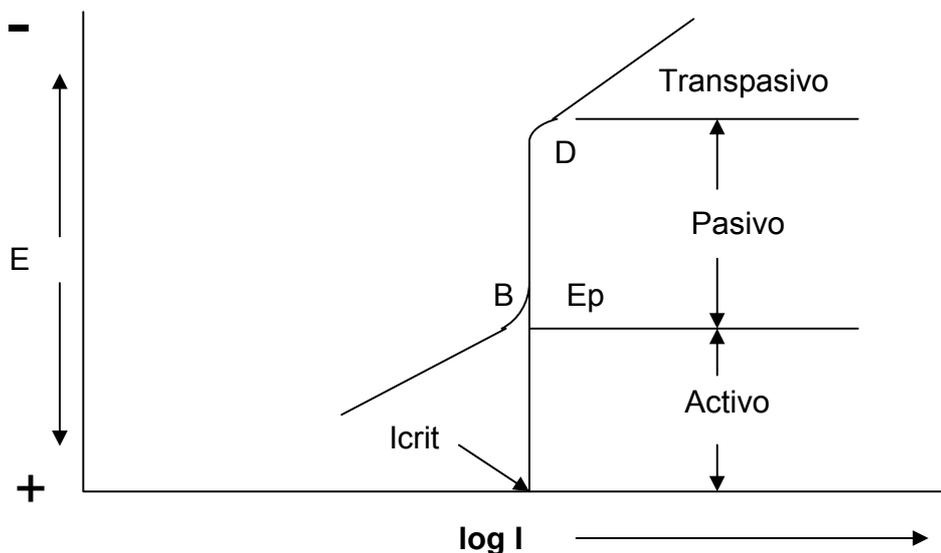


Figura B.3 Representación gráfica del mecanismo de pasivación (E-Log I).

APÉNDICE C

TÉCNICAS DE EVALUACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN

Existen diversas maneras de evaluar las velocidades de corrosión entre las más importantes se encuentran: La pérdida de peso, Prueba de herrumbre, Resistencia eléctrica, y las técnicas electroquímicas.

C.1 Pérdida de peso

Esta técnica es la más utilizada tanto a nivel laboratorio como a nivel industrial. Se lleva a cabo mediante la colocación de un testigo metálico que tendrá un peso y dimensiones conocidos. Dicho testigo se pondrá en contacto con el medio corrosivo y posteriormente se verificará la pérdida de peso sufrida por él durante el tiempo de exposición. En laboratorio se utiliza el método de la rueda dinámica, también conocida como prueba de botella, el tiempo de exposición del testigo varía de 48 hr. a 1 mes. La evaluación de la velocidad de corrosión se hace a través de una comparación entre el peso del testigo antes y después de su exposición, previamente limpiando los productos de corrosión [3].

C.2 Prueba de herrumbre

Se lleva a cabo por medio del método técnico NACE D665, para ello se preparan soluciones agresivas y se ponen en contacto con cupones cilíndricos que se encuentran rotando, después de un determinado tiempo se adicionan los inhibidores de corrosión y se dejan en contacto con los cupones por otro tiempo más, una vez transcurrido este, se sacan y se observa el avance de la herrumbre en todo el cuerpo de los mismos, la apreciación es meramente visual y se reporta en porcentajes de recubrimiento de herrumbre.

C.3 Resistencia eléctrica

El equipo es relativamente muy sencillo y portátil, lo que lo hace versátil para uso general en campo o en laboratorio, el método involucra la inserción de una probeta de resistencia eléctrica en cualquier medio corrosivo, por medio de un instrumento de medición.

La resistencia eléctrica de este elemento expuesto no es medida directamente en Ohms por el circuito del corrosómetro, en lugar de esto, hay un segundo elemento de chequeo localizado cerca del elemento expuesto y hecho del mismo metal o aleación, este compuesto está conectado en serie con el primero, y los dos son un circuito de puente, el segundo elemento de chequeo está protegido del ambiente corrosivo y por lo tanto mantiene su área transversal original [3].

C.4 Técnicas electroquímicas

Las técnicas que a continuación se mencionan son aquellas que permiten elaborar las curvas de polarización, la cuales permiten conocer la cinética del proceso de corrosión así como las características del mismo.

A continuación se describen algunas de las técnicas más utilizadas para el estudio de los procesos de corrosión y de inhibición a la corrosión de un material metálico en contacto con un medio corrosivo.

C.4.1 Curvas de polarización potencioestática

Esta técnica se realiza mediante cronoamperometrías, las perturbaciones utilizadas son una diferencia de potencial con respecto a E_{corr} en un tiempo determinado. La respuesta que se observa es la variación de la corriente durante dicho tiempo. Los valores obtenidos de corriente para cada uno de los potenciales aplicados se muestra en la (figura A.4.1).

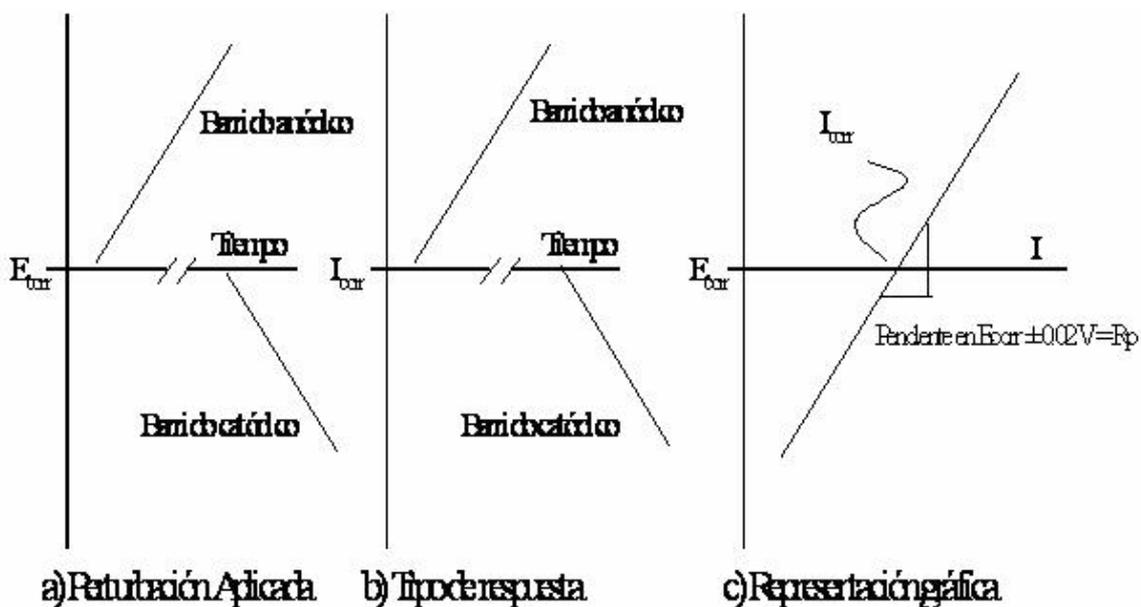


Figura C.1 Esquematización de la perturbación utilizada en la técnica de polarización potencioestática, el tiempo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.

C.4.2 Curvas de polarización galvanostática

Para esta técnica se utilizan las cronopotenciometrias, la perturbación que se utiliza es la imposición de una corriente, ya sea de oxidación o de reducción, en un tiempo dado, en este caso, la respuesta observada es la variación y estabilización del potencial durante dicho tiempo. De manera similar a la técnica anterior, como primer efecto de la imposición de la corriente se observa un salto en el potencial y posteriormente una estabilización del mismo. Al igual que antes, para la representación gráfica se puede dar el potencial en función de la corriente (Figura A.4.2).

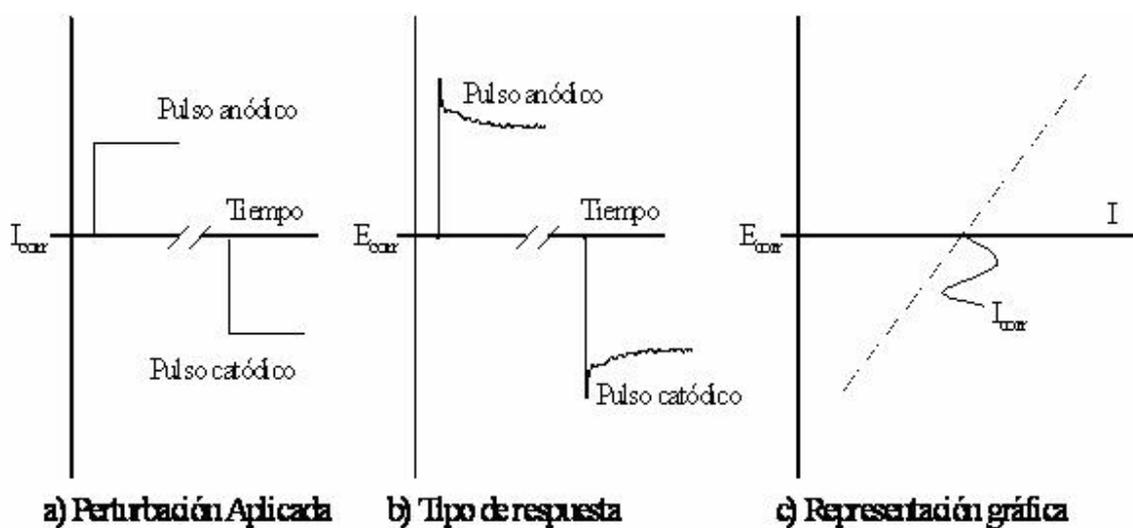


Figura C.2 Esquemización de una perturbación utilizada en la técnica de polarización galvanostática, el tiempo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.

C.4.3 Curvas de polarización potenciodinámica

Esta técnica, utiliza como perturbación una diferencia de potencial con respecto a E_{corr} , a una velocidad dada. La respuesta que se observa es la corriente. El tamaño del escalón utilizado (velocidad de barrido), permite, en ocasiones observar la separación de los procesos involucrados. Gráficamente, se representan los valores de la corriente en función del potencial aplicado. Para un proceso que obedece la ley de Ohm, un barrido lineal de potencial implica una respuesta lineal de corriente (Figura A.4.3).

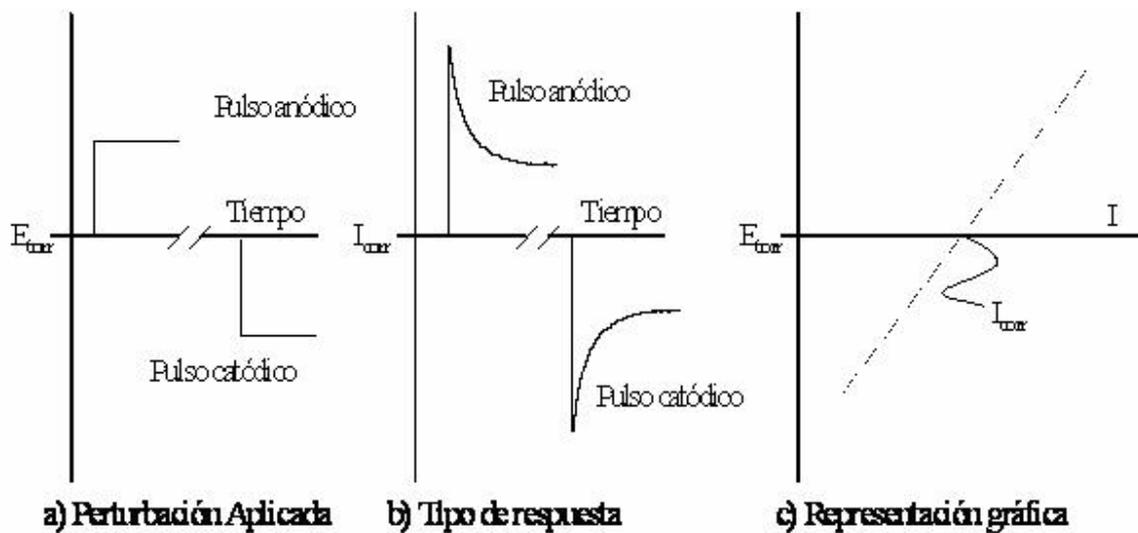


Figura C.3 Esquematación de la perturbación utilizada en la técnica de polarización potenciodinámica, el tiempo de respuesta obtenida y una de las representaciones gráficas posibles para los resultados.